

-UNIVERSITE DE NANCY-

FACULTE DES SCIENCES

THESES

Présentées à la Faculté des Sciences de
Nancy pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur
par

Marc GROSJEAN

Ingénieur E.N.S.E.M.

Licencié ès Sciences

1ere THESE - Mesures de moments dipolaires en
solutions

2me THESE - Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le : 22 DEC. 1955 devant la
commission d'examen

Président: Mr. CORNUBERT

Examineurs : Mr. BARRIOL

Mr. GUILLIEN

I955

-UNIVERSITE DE NANCY-

FACULTE DES SCIENCES

THESES

Présentées à la Faculté des Sciences de
Nancy pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Marc GROSJEAN

Ingénieur E.N.S.E.M.

Licencié ès Sciences

1ere THESE - Mesures de moments dipolaires en
solutions

2me THESE - Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le : devant la
commission d'examen

Président: Mr. CORNUBERT

Examineurs : Mr. BARRIOL

Mr. GUILLIEN

1955

Doyen : M. URION
Assesseur M. ECHEVIN

Doyens honoraires M.M. HUSSON , CORNUBERT

Professeurs honoraires

MM. DARMOIS E., GUTTON , CROZE , DARMOIS G., RAYBAUD ,
FALLOT ; LAFFITE , LERAY , HUSSON , MAUDUIT , DONZELOT , JOLY ,
LAPORTE , EICHHORN , CAPELLE .

Maitres de Conférences honoraires

M.M. RAUX , LIENHART .

Professeurs

MM. CORNUBERT	- Chimie organique
LONGCHAMBON	- Minéralogie
DE MALLEMANN	- Physique
CHEVALIER	- Physique
URION	- Chimie biologique
DELSARTE	- Analyse supérieure
REMY	- Zoologie
ROUBAULT	- Géologie
LETORT	- Chimie minérale
DIEUDONNE	- Mécanique rationnelle
GUERIN	- Chimie industrielle
GAUTHIER	- Mathématiques appliquées
DODE	- Physique chimie et électrochimie
VEILLET	- Biologie animale
ECHEVIN	- Botanique
WAHL	- Chimie organique et industrielle
BARRIOL	- Chimie théorique
GODEMENT	- Calcul différentiel et intégral
GOUDET	- Electrotechnique
OLMER	- Physique appliquée
BIZETTE	- Physique
GUILLIEN	- Physique



Maitres de Conférences

MM. LEGRAS	- Mathématiques
DUBOIS	- Chimie
AUBRY	- Chimie
WERNER	- Botanique
BESSON	- Chimie Minérale
CHAPELLE	- Physique
DAVID	- Chimie biologique
FAIVRE	- Physique de l'état métallique
GIBERT	- Physico-chimie industrielle
BOLFA	- Minéralogie
FRUHLING	- Radiotechnique
GAYET	- Physiologie
DeLATTRE	- Géochimie
COMOLET	- Mécanique physique
AVIAS	- Géologie de la Lorraine
SERRE	- Mécanique Rationnelle
MANGENOT	- Phytopathologie
NICLAUSE	- Génie chimique
LIONS	- Calcul différentiel et intégral.

A MES PARENTS

AVANT-PROPOS

Nous rendons compte ici d'un travail de recherches qui nous a été suggéré par Monsieur BARRIOL et qui a été effectué dans son laboratoire à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. C'est grâce à son aide constante et sa patiente sollicitude que nous avons pu le terminer et le présenter sous cette forme. Nous lui en gardons une grande reconnaissance.

Nous remercions Monsieur CORNUBERT pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous fournissant les corps sur lesquels nous avons fait nos mesures, et en acceptant de présider notre Jury d'examen.

Monsieur Guillien a bien voulu s'intéresser à notre travail et nous a donné le sujet de notre seconde thèse. Nous l'en remercions vivement.

Depuis que nous avons commencé ce travail, nous avons reçu de nombreuses personnes des conseils et des encouragements. Les uns et les autres nous ont été précieux aux moments difficiles et nous en gardons un profond souvenir.

Notre gratitude va également à Monsieur le Recteur de l'Université de Nancy, et à l'Association des Ingénieurs IEN-ENSEM qui nous ont fourni l'aide matérielle qui nous a permis de donner à ce travail une présentation convenable.

MESURES DE MOMENTS DIPOLAIRES

EN SOLUTION

INTRODUCTION

Le travail que nous exposons ici nous a été proposé par Monsieur BARRIOL. Il s'agissait de construire un appareil et de mesurer des moments dipolaires en solution.

La façon dont le problème a été résolu a été influencée par le fait qu'au départ nous ne disposions que d'un temps limité pour mener à bien ce travail. Aussi avons nous toujours cherché les solutions simples à mettre en oeuvre. Si par la suite le temps nous a été moins limité, nous avons néanmoins persévéré dans cet esprit.

PREMIERE PARTIE

Méthode de calcul du moment dipolaire
à partir des mesures de constante diélectrique
des solutions

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES MOMENTS

DIPOLAIRES

1° Nature du phénomène

Quand une molécule se trouve dans un champ électrique $\vec{E}$ deux phénomènes sont susceptibles de se produire :

(a) la molécule se polarise sous l'action du champ $\vec{E}$, c'est à dire acquiert un moment électrique induit, et dans le cas général ce phénomène seul existe.

$$(1) \vec{m} = \chi \vec{E}$$

(b) De plus lorsque le corps est polaire c'est à dire lorsque les molécules sont porteuses d'un moment permanent, il y a tendance à l'orientation dans le sens du champ.

Deux points sont à préciser :

(c) calculer pour une molécule porteuse d'un moment permanent μ , la valeur de la polarisabilité dans un champ $\vec{E}$ (d) remonter de la valeur de la constante diélectrique à celle de la polarisabilité.

2° Valeur de la polarisabilité

La polarisabilité de la molécule est due à l'ensemble des phénomènes suivants :

(a) déplacement des électrons dans le champ, ce qui entraîne un premier moment :

$$(2) \vec{\mu}_e = -\frac{1}{2} \vec{E}$$

(b) déplacement des ions c'est à dire des noyaux porteurs de charges, donnant un moment :

$$(3) \quad \vec{\mu} = \gamma_a \vec{E}$$

(c) existence éventuelle d'un moment permanent

La molécule tend à s'orienter dans le sens du champ, cette tendance étant contrariée par l'agitation thermique. L'énergie potentielle de la molécule lorsque fait l'angle avec le champ est :

$$w = \mu_0 E \cos \alpha \quad \text{par Cm}^3$$

Le nombre relatif de molécules qui font avec $\vec{E}$ un angle compris entre α et $\alpha + d\alpha$, serait en l'absence d'orientation proportionnel à l'angle solide correspondant c'est à dire à :

$$2\pi \sin \alpha \, d\alpha$$

Pour tenir compte de l'effet d'orientation on introduit le facteur de Boltzmann : $e^{-w/kT}$ On a donc

$$dn = C \cdot e^{-\frac{\mu_0 E \cos \alpha}{kT}} \sin \alpha \, d\alpha$$

La composante des moments de ces molécules suivant la direction de $\vec{E}$ est :

$$d\mu = C \mu_0 \cos \alpha \, e^{-\frac{\mu_0 E \cos \alpha}{kT}} \times \sin \alpha \, d\alpha$$

Le calcul de la constante C s'effectue aisément en écrivant que le nombre total des molécules par unité de volume est égal à N_0

$$C \int_0^\pi e^{-\frac{\mu_0 E \cos \alpha}{kT}} \sin \alpha \, d\alpha \, N = N_0$$

ou, comme :

$$\frac{\mu_0 E}{kT} \ll 1 \quad 2C = N_0$$

et :
$$\mu = \int_0^\pi d\mu = \frac{N}{2} \mu_0 \int_0^\pi e^{\frac{\mu_0 E \cos \alpha}{KT}} \sin \alpha \cos \alpha d\alpha$$
 ou, en développant en série :

$$= \frac{N \mu_0^2}{2} \int_0^\pi \left(1 + \frac{\mu_0 E \cos \alpha}{KT} + \frac{\mu_0^2 E^2 \cos^2 \alpha}{2 K^2 T^2} \right) \sin \alpha \cos \alpha d\alpha$$

$$= \frac{N \mu_0^2}{2KT} \int_0^\pi \cos^2 \alpha \sin \alpha d\alpha = \frac{N \mu_0^2 E}{3KT}$$

En conclusion, la contribution au moment dipolaire par molécule est :

$$(4) \quad \vec{\mu}_{\text{orientation}} = \frac{\mu_0^2}{3KT} \vec{E}$$

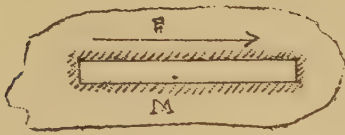
et la polarisabilité totale :

$$(5) \quad \gamma = \gamma_e + \gamma_a + \frac{\mu_0^2}{3KT}$$

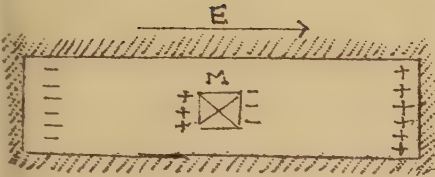
3° Calcul de γ à partir de ϵ .

La difficulté tient au fait que le champ effectif agissant sur la molécule, n'est plus $\vec{E}$; on doit tenir compte, en plus, de l'action des molécules voisines. Le calcul se fait d'une manière classique, en considérant que le champ en un point M est la somme de 2 champs. On pratique dans la masse du diélectrique une cavité cylindrique allongée dans le sens de $\vec{E}$. Le champ obtenu en enlevant les extrémités de la cavité est par définition le champ électrostatique $\vec{E}$. il reste à évaluer le champ dû aux molécules situées dans la

cavité. On prend en considération un cube ayant pour centre M et



dont 4 arêtes sont parallèles à $\vec{E}$. L'action des molécules intérieures au cube est nulle par raison de symétrie. Pour celles qui restent il est possible de calculer cette action comme celle d'un milieu continu de polarisation:



$$\mathcal{P} = \epsilon - \frac{1}{4\pi} \cdot E$$

L'action des bouts est négligeable vu la forme allongée de la cavité : Loi de COULOMB

en $1/r^2$ Il reste l'action des faces du cube qui créent un champ

$$\delta \Omega = -\frac{4\pi}{6} \mathcal{P} = -\frac{2\pi}{3} \mathcal{P}$$

et comme les deux faces créent des champs qui s'ajoutent : le

champ supplémentaire est : $\vec{\mathcal{E}} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \mathcal{P} = \vec{E} \left(\frac{1 + \epsilon - 1}{3} \right) = \vec{E} \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)$

Il en résulte une polarisation par unité de volume

$$P = N \chi \vec{\mathcal{E}} = \frac{N \chi \epsilon + 2}{3} \vec{E} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}$$

$$\text{d'où : } \frac{4\pi}{3} N \chi = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

et comme : N = nombre de molécules par cm^3

L = nombre d'AVOGRADRO

d = densité

M = masse moléculaire

1 cm^3 contient d/M molécules et il en résulte :

$$N = L \frac{d}{M} \text{ et (6) } \frac{4\pi L \gamma}{3} \cdot \frac{M}{d} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = P$$

Cette quantité est appelée polarisation moléculaire. On peut la décomposer de la façon suivante :

$$(7) P = \frac{4\pi L}{3} \gamma_e + \frac{4\pi L}{3} \gamma_a + \frac{4\pi}{3} L \gamma_{or} = P_e + P_a + P_{or}$$

P_e , P_a , P_{or} , sont appelées respectivement polarisation électronique, polarisation atomique et polarisation d'orientation.

Validité de la formule.

Elle suppose une compensation effective de l'action des molécules intérieures au cube, c'est-à-dire voisines d'une molécule donnée. Cette condition est réalisée statistiquement à l'état gazeux. Elle ne l'est pas à l'état liquide, du fait que les molécules sont trop voisines. La conclusion est que l'on doit opérer en solution suffisamment diluée dans un solvant non polaire pour essayer de se ramener à un état comparable à l'état gazeux.

2. Utilisation de la formule dans le cas d'un mélange

Nous reprenons la formule : $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \bar{\gamma}$

ou N est le nombre de molécules par cm^3 . Si 1 cm^3 de solution contient N_1 molécules de solvant et N_2 molécules de soluté on a :

$$\frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_1 \bar{\gamma}_1 + N_2 \bar{\gamma}_2)$$

ξ_{12} étant la constante diélectrique de la solution, et les quantités portant l'indice 12 se rapportant à la solution comme celles qui portent les indices 1 et 2 se rapportent respectivement au solvant et au corps dissous. On peut définir le mélange par la concentration en masse : w

$$(8) \quad W_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

$$(9) \quad W_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = 1 - W_2$$

ou : par la concentration moléculaire : f.

$$(10) \quad f_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2 + m_2 M_1} \quad \text{et}$$

$$(II) \quad f_1 = 1 - f_2$$

Dans ce cas si on fait 1 cm³ de solution contenant m₁gr de (1) et m₂gr de (2) on a :

$$m_1 + m_2 = d \quad 1 \quad 2$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{f_1 M_1}{f_2 M_2}$$

$$\text{Donc : } d_{12} = m_1 \left(1 + \frac{f_2 M_2}{f_1 M_1} \right) \quad \text{et } m_1 = d_{12} \frac{f_1 M_1}{f_1 M_1 + f_2 M_2}$$

$$\frac{L_{m1}}{M1} = N1 = d_{12} \frac{f1}{f1 M1 + f2 M2}$$

et de même :

$$N2 = d_{12} \frac{f2}{f1 M1 + f2 M2}$$

La formule du mélange devient en remplaçant N1 et N2 par ces valeurs :

$$P_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \frac{f1 M1 + f2 M2}{d_{12}} = \frac{4\pi L}{3} \frac{f1}{d_{12}} + \frac{4\pi L}{3} \frac{f2}{d_{12}}$$

En remplaçant dans cette formule les quantités : $\frac{4\pi L}{3}$ par P on a une formule directement utilisable pour le calcul de la polarisation moléculaire d'un corps dissous.

$$(12) P_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \cdot \frac{f1 M1 + f2 M2}{d_{12}} = P1 f1 + P2 f2$$

Si on avait utilisé les polarisations spécifiques on aurait la formule identique :

$$(13) p_{12} = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \cdot \frac{1}{d_{12}} = p1 w1 + p2 w2$$

Comme nous l'avions indiqué à la fin du paragraphe précédent ces formules ne sont exactes que pour des solutions infiniment diluées. Si on calcule P2 pour une série de solutions de concentrations décroissantes on verra que P2 tend vers une limite; Cette limite représente la polarisation moléculaire du corps dissous. En réalité, la valeur

ainsi déterminée n'est pas égale à celle que l'on aurait trouvée en faisant la mesure directe sur le corps à l'état gazeux. Elle lui est le plus souvent légèrement inférieure. L'expérience montre en outre que la valeur de P_2 mesurée en solution change avec le solvant utilisé.

5^o Effet de solvant .

On a cherché des relations permettant d'obtenir, à partir des résultats des mesures en solution, la valeur véritable du moment dipolaire, celle qu'on trouverait à l'état gazeux (Le Fèvre). Bien que de nombreuses études aient été faites à ce sujet, on ne dispose pas d'une relation générale utilisable à coup sûr. En général, la valeur du moment mesuré en solution est inférieure à la valeur qu'on aurait à l'état gazeux, et elle décroît quand la constante diélectrique du solvant augmente.

Néanmoins, les résultats obtenus ainsi ont leur intérêt puisque les mesures sur les corps à l'état gazeux sont très difficiles, voire impossibles et que la mesure en solution donne au moins un ordre de grandeur. En outre, la comparaison des moments obtenus avec des solutions dans un solvant donné pour une série de corps, donne en général d'utiles renseignements quant à leur structure.

CHAPITRE II

Calcul de la Polarisation d'orientation du Moment Dipolaire

I°) Méthode Générale

A partir de la formule : (I2)

$$PI2 = PI fI + P2 F2 = PI (I-F2) + P2 F2$$

On peut calculer P2. Cette valeur varie avec la concentration

En extrapolant pour une dilution infinie on obtient P2 .

On a vu que cette polarisation moléculaire totale pouvait se décomposer de la sorte :

$$(I4) P2 = P_e + P_a + P_{or}$$

P_a et P_e sont indépendants de la température et P_{or} est égal à :

$$(I5) P_{or} = \frac{4\pi L \mu^2}{9 kT}$$

Donc il faudra calculer P2 pour plusieurs températures et porter sur un graphique ces valeurs en fonction de $1/T$. Elles doivent se trouver sur une droite dont l'ordonnée à l'origine est $P_a + P_e$ et dont la pente est $\frac{4\pi L \mu^2}{9k}$

On peut alors calculer le moment dipolaire.

Cette méthode est théoriquement valable, En pratique elle suscite quelques critiques qui font qu'elle n'est que peu utilisée. Tout d'abord elle est assez longue, il faut en effet mesurer les constantes diélectriques et les densités

d'une série de solutions à un certain nombre de températures. En dehors de ces difficultés expérimentales on voit qu'on doit superposer 2 extrapolations. Pour obtenir P_2^∞ on extrapole les valeurs de P_2 . On risque déjà là une erreur importante. Pour obtenir P_{or} on extrapole ensuite les valeurs de P_2^∞ en fonction de $1/T$. Malheureusement, on ne peut faire de mesures que sur une gamme de températures très restreinte dont les limites sont évidemment les températures de fusion et de vaporisation du solvant et en pratique sensiblement plus étroite. Donc cette extrapolation, courante quand on fait les mesures sur un gaz, est ici très hasardeuse.

Elle n'est pas utilisable bien entendu pour un corps dont le moment varie avec la température, soit parce qu'il possède des liaisons mobiles, ou parce qu'il contient deux formes en équilibre.

En pratique on se contente de faire des mesures à une température pour calculer la polarisation totale. On estime la quantité : $P_e + P_a$ par une des méthodes suivantes :

a) On prend $P_e + P_a$ égal à la réfraction moléculaire mesurée ou calculée pour la raie D.

b) On calcule la réfraction moléculaire pour une longueur d'onde infinie par extrapolation, et on prend cette valeur pour P_e . On prend alors pour P_a un certain pourcentage de P_e (5 à 15 %) .

c) On calcule $P_e + P_a$ à partir de mesures d'indices dans l'infra-rouge lointain.¹³

d) On calcule P_a à partir de mesures d'absorption dans l'infra-rouge, ou, dans les cas simples, directement à partir des forces de liaison et des angles de liaisons de la molécule.

Les méthodes c) et d) sont d'un emploi très difficile.

On peut remarquer que la polarisation atomique est en général assez petite et que, pour un corps polaire, le fait de la négliger n'entraîne qu'une erreur très faible sur le moment dipolaire.

2° Méthodes simplifiées

On a cherché à simplifier le calcul de la polarisation. Cette simplification est basée sur la remarque que, pour les grandes dilutions, les constantes diélectriques et les densités des solutions variaient linéairement avec les concentrations

$$(I6) \quad \begin{cases} \epsilon_{12} = \epsilon_1 (1 + \alpha f_2) \\ d_{12} = d_1 (1 + \beta f_2) \end{cases} \quad \text{HEDESTRAND (3)}$$

Il suffit alors, en principe, d'une seule mesure dans ce domaine linéaire pour calculer la polarisation, la formule des mélanges devenant alors :

$$(I7) \quad P_{2\infty} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} (M_2 - M_1 \beta) + 3 \frac{M_1}{d_1} \cdot \frac{\epsilon_1 - 1}{(\epsilon_1 + 2)^2}$$

Une formule analogue, et qui demande des calculs un peu plus simples, a été donnée pour les valeurs spécifiques par Le Fèvre qui remarque qu'on a aussi

$$(18) \begin{cases} \xi_{I2} = \xi_I (I + \alpha' w_2) \\ d_{I2} = d_I (I + \beta' f_2) \end{cases}$$

Il faut noter que les deux formules ne sont pas rigoureusement égales puisque :

$$f_2 = \frac{M_I}{M_2} w_2 \left(\frac{I}{I - \frac{M_2 - M_I}{M_I} w_2} \right)$$

Quand on a voulu appliquer ces méthodes à des solutions assez concentrées on a dû prendre des termes paraboliques, soit :

$$(19) \quad \xi_{I2} = \xi_I (I + \alpha f_2 + \alpha I f_2^2) \quad \text{F. DESTRAND (3)}$$

$$(20) \quad \xi_{I2} = \xi_I (I + \alpha' w_2 + \alpha' I w_2^2) \quad \text{CLEVERDON et SMITH (25)}$$

$$\text{LE FÈVRE (46)}$$

Ce qui évidemment enlève à la méthode sa simplicité. Il faut donc s'en tenir à des concentrations suffisamment faibles pour que la courbure n'apparaisse pas et que l'on puisse sans faire d'erreur appréciable, considérer la relation $\xi(f)$ ou $\xi(w)$ comme linéaire. Par exemple pour le nitrobenzène étudié par les auteurs cités, le coefficient $\alpha' I$ serait égal environ aux $2/3$ de α' et pour des concentrations w_2 inférieures à 2% on peut négliger le terme en w_2^2 . Une autre méthode a été indiquée par Halverstadt et Kumler (18), qui supposent que :

$$(21) \begin{cases} \xi_{I2} = \xi_I (I + \alpha' w_2) & V_{I2} = \frac{I}{d_{I2}} \\ V_{I2} = V_I (I + b w_2) & V_I = \frac{I}{d_I} \end{cases}$$

et qui donnent la formule :

$$(22) \quad p_2 \infty = (V_I + b) \frac{\xi_I - I}{\xi_I + 2} + \frac{3\alpha' V_I}{(\xi_I + 2)^2}$$

Toutes ces formules sont identiques seulement à la limite, quand les solutions sont infiniment diluées. En pratique elles donnent des résultats très voisins pour les dilutions couramment utilisées.

On a cherché aussi à supprimer les mesures de densités. Ces mesures sont assez délicates, parce qu'il s'agit de solutions où l'évaporation risque de produire un changement de concentration, ou qu'elles peuvent absorber de l'eau au cours de la manipulation. Le remplissage d'un picnomètre est assez long même si on utilise un modèle à deux capillaires et remplissage par aspiration. Les pesées qui correspondraient à des concentrations de quelques unités pour 10.000 deviennent également très délicates.

Diverses formules ont été proposées pour éliminer les densités. Elles permettent d'éliminer simultanément les densités et la polarisation électronique. Si on cherche à obtenir seulement le moment dipolaire il est inutile de connaître la polarisation totale. Quant à l'estimation de la polarisation de distorsion, elle est tout aussi valable que celle qu'on est appelé à faire avec les autres méthodes de mesures en solution.

Pour obtenir une formule adaptée à cet usage on part des deux formules :

$$(23) \quad \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \bar{V} = P_1 (1 - f_2) + P_2 f_2$$

$$\bar{V} = \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d_{12}}$$

$$\frac{nI_2^2 - I}{n^2 + 2} \quad \overline{V} = RI (I - f^2) + R2 f^2$$

Suivant les approximations faites on déduit des formules différentes suivant les auteurs .

Muller (I7) propose la forme:

$$(24) P_{2or} = P_I \left(\frac{\frac{3\Delta \varepsilon}{f^2}}{\varepsilon^2 + \varepsilon - 2} - \frac{6n \frac{\Delta n}{f^2}}{n^4 + n^2 - 2} \right)$$

Les indices étant mesurés pour la raie D.

Hassel et Errera (I3) proposent la formule:

(25)

$$P_{2or} + P_{2a} = \frac{1000}{f^2} \left[\frac{\varepsilon_{I2-I}}{\varepsilon_{I2+2}} - \frac{\varepsilon_{I-I}}{\varepsilon_{I+2}} - \left(\frac{n_{oI2-I}}{n_{oI2+2}} - \frac{n_{oI-I}}{n_{oI+2}} \right) \right]$$

les indices sont ici extrapolés pour une longueur d'onde infinie :

Guggenheim (24) (40) et Smith (3I) établissent des formules du type :

$$(26) P_{2or} = \frac{3M2}{dI} \frac{\lim(w=0) \partial (\varepsilon_{I2-I}^2) / \partial w^2}{(\varepsilon_{I+2}) (n_{I2}^2 + 2)}$$

$$(27) P_{2or} = \frac{3M2}{dI} \frac{\partial^2 \varepsilon_I}{(\varepsilon_{I+2})^2} - \frac{\psi'}{(n_{I2}^2 + 2)^2} \quad \psi' = \frac{n_{2I2}^2 - n_{I2}^2}{w^2}$$

L'examen critique de ces dernières formules a été fait par Palit (42) et Le Fèvre (46).

Les approximations faites dans ces formules sont les suivantes.

ϵ ou n^2 fonctions linéaires de f ou de w

β ou β' faibles

$$P_a + P_e = R_D$$

$$P_I = R_{ID}$$

Nous avons cherché une formule qui contienne le moins possible d'approximation. Nous partons des formules de mélange qui sont valables aux faibles concentrations.

Nous éliminons $\bar{V}$ sur lequel nous n'avons aucun renseignement même approximatif si nous ne voulons pas faire de mesure de densité et nous en tirons.

$$P_2 = P_I + 3V_I \frac{\Delta \epsilon / f_2}{(\epsilon_{12} + 2)(\epsilon_1 + 2)} + \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \frac{n_{12}^2 + 2}{n_{12}^2 - 1} \left[R_2 - R_1 - 3V_1 \frac{\Delta(N^2)/f_2}{(n_{12}^2 + 2)(N_1^2 + 2)} \right]$$

Si maintenant nous connaissons les valeurs :

$$a = \left(\frac{\Delta \epsilon}{f_2} \right)_{f \rightarrow 0} \quad \frac{\Delta(N^2)}{f_2} \sim 2n, \bar{V}$$

$$\bar{V} = \left(\frac{\Delta n}{f_2} \right)_{f \rightarrow 0}$$

Nous en tirons:

$$8) P_2 - R_{2D} = 3 P_I \left[\frac{a}{(\epsilon_I + 2)(\epsilon_I - 2)} - \frac{2n_I^2}{(n_I^2 + 2)(n_I^2 - 1)} \right] + R_{2D} \cdot \frac{P_I - R_{ID}}{R_{ID}}$$

si nous avons utilisé les valeurs spécifiques :

$$9) P_2 - R_{2D} = 3 M_{2P_I} \left[\frac{a'}{(\epsilon_I + 2)(\epsilon_I - 1)} - \frac{2n_I^2}{(n_I^2 + 2)(n_I^2 - 1)} \right] + R_{2D} \frac{P_I - R_{ID}}{R_{ID}}$$

l'absence de toute autre indication nous supposons :

$$10) P_2 - R_{2D} = P_2 \text{ or}$$

nous calculons R_{2D} dans le dernier terme en partant des réfractions liaisons ou des réfractions atomiques. Comme dans le cas d'un solvant non polaire : $\frac{P_I - R_{ID}}{R_{ID}}$ est petit (pour le benzène : 0,016, pour le cyclohexane : 0,017) l'erreur qu'on risque d'introduire de ce fait dans la polarisation d'orientation est très faible.

ans le cas où nous avons des valeurs plus précises de R_D de P_e et

P_a , nous, pouvons évidemment faire la correction correspondante.

us pouvons remarquer qu'ici les mesures d'indice nous ont surtout

ervi à éliminer les densités et accessoirement à éliminer la

polarisation de distorsion. Nous pouvons voir aussi que la formule

rait valable avec un solvant polaire.

à condition qu'il n'y ait pas d'association et que l'on ait une valeur exacte de R_{2D} .

3° Calcul du coefficient a

Pour calculer a il suffit de porter sur un graphique les points représentant les valeurs des constantes diélectriques en fonction des concentrations. Le coefficient a est égal à la pente de la tangente à l'origine à la courbe : $\epsilon_{I2}(f_2)$ ou : $\epsilon_{I2}(W_2)$. En général, et nous le montrons pour chaque mesure, cette courbe est une droite dans le domaine de concentrations utilisées et a est égal à la pente de cette droite.

Un point important, signalé par Halvertadt et Kumler, et longuement discuté par la suite, est celui de savoir s'il faut faire passer la courbe représentative de ϵ_{I2} par le point ϵ_I mesuré pour le solvant pur. On s'est aperçu que très souvent ce point ne semblait pas pouvoir se placer sur cette courbe, sinon en donnant à celle-ci une courbure très importante au voisinage de l'origine. Ceci est très gênant puisque la valeur de la pente qui nous intéresse serait ainsi très mal déterminée. On a quelquefois attribué cette anomalie à un changement rapide de la polarisation apparente du solvant en solution très diluée, ou à l'absorption d'eau par les solutions qui, au cours de leur préparation, sont exposées

plus longtemps à l'air que le solvant. Après les expériences que nous avons effectuées, il nous semble qu'on doive incriminer seulement l'absorption d'eau dans le cas du benzène. On arrive en prenant des précautions sévères à l'éliminer presque complètement. Nous pensons donc qu'il est plus sage de ne pas tenir compte de ce point pour calculer a , à moins qu'on ait fait subir au solvant et aux solutions exactement le même traitement : mêmes flacons à peser, même temps d'ouverture des flacons et même agitation. Il n'est pas impossible que la concentration des solutions ait une influence sur la vitesse d'absorption d'eau, et nous pensons qu'il serait bon d'utiliser un solvant moins hygroscopique que le benzène qui a été jusqu'ici le solvant le plus couramment employé. Nous avons essayé le cyclohexane qui semble répondre assez bien à cette condition.

Nous avons constaté que le benzène placé à l'air libre absorbait de la vapeur d'eau jusqu'à ce qu'un équilibre se produise. La constante diélectrique de ce benzène semblait alors assez stable et nous l'avons utilisé pour faire quelques mesures. Nos mesures sur le nitrobenzène, faites ainsi, semblent montrer que les solutions ont perdu de l'eau; On peut l'expliquer en considérant que la température à laquelle ont été faites les mesures (11° 8) étaient nettement plus basse que la température moyenne du laboratoire, température à laquelle le benzène s'était hydraté. Il est possible aussi que la présence du nitrobenzène ait modifié l'équilibre de la solution eau-benzène. Nous avons donc renoncé à nous servir de ce

benzène comme solvant.

Nous traçons le graphique : $\epsilon_{I2} - \epsilon_I = F(f)$ ou $F(W)$

Ces points sont en pratique alignés. On peut tracer graphiquement la droite d'interpolation. Mais cette méthode a l'inconvénient de ne pas toujours donner une précision suffisante. En effet, sur une feuille de papier millimétré de 21x27 cm, on peut difficilement donner avec une précision supérieure à 1/150 alors que dans des conditions favorables nos mesures peuvent donner une précision supérieure. Dans les cas moins favorables, où les points sont très dispersés, la méthode graphique est très subjective.

Il peut donc être préférable d'obtenir a par le calcul.

On pourrait calculer pour chaque solution : $a = \frac{\epsilon_{I2} - \epsilon_I}{f^2}$

et extrapoler pour une dilution infinie. Cette méthode est très critiquable quand les solutions ont absorbé plus ou moins d'eau que le solvant. Quand la courbe ne passe pas par l'origine, la quantité : $\left(\frac{\epsilon_{I2} - \epsilon_I}{f^2} \right)_{f \rightarrow 0}$ devient théoriquement infinie (positive ou négative) c'est-à-dire, qu'en pratique, le point extrapolé dépend beaucoup de la plus basse concentration utilisée. Beaucoup de mesures de moment dipolaires montrent une augmentation (ou une diminution) importante et peu explicable de la polarisation des corps aux grandes dilutions. Elles mériteraient souvent d'être revues sous ce jour. La cause réelle pouvait en être très peu apparente si on avait calculé P_2 , ou a , pour chaque solution et extrapolé en-

suite ces valeurs calculées. Il est toujours préférable de n'extrapoler que des quantités mesurées.

On peut de préférence calculer a par la méthode des moindres carrés (Borel et Deltheil)⁵⁵

a) Si on peut considérer que les points sont alignés on applique la méthode sur la forme :

$$af^2 + \sum \xi - \Delta \xi = 0$$

On donne ici à chaque mesure le même poids ce qui ne semble pas déraisonnable, étant donné que l'erreur absolue sur les mesures est sensiblement constante avec la dilution. Dans ce cas a est obtenu en résolvant :

$$(31) \quad a = \frac{-n \sum (\Delta \xi x f^2) - \sum \xi x \sum f^2}{n \sum f^2 - [\sum f]^2}$$

Nous avons utilisé cette méthode dans toutes nos mesures.

Si la mesure sur le solvant est valable on peut l'introduire dans cette formule ce qui revient à remplacer simplement dans la formule précédente : n par $n+1$.

$$(32) \quad a = \sum (\Delta \xi x f^2) / \sum f^2$$

b) Si les points du graphique ne semblent pas pouvoir se placer sur une droite, on peut appliquer la méthode des moindres carrés pour une interpolation parabolique sur la formule :

$$a f^2 + a f^2 + \sum \xi \Delta \xi = 0$$

Dans ce cas a est la solution du système :

$$aI\sum f^4 + a\sum f^3 + \delta_2 \sum f^2 - \sum (f^2 \Delta \epsilon) = 0$$

$$aI\sum f^3 + a\sum f^2 + \delta_1 \sum f - \sum f \Delta \epsilon = 0$$

$$aI\sum f^2 + a\sum f + n \Delta \epsilon - \sum \Delta \epsilon = 0$$

a est égal à :

$$(33) \quad a = \frac{\Delta a}{\Delta \epsilon}$$

On voit que ce calcul est très long. En fait dans nos mesures nous n'avons pas jugé utile de l'utiliser même dans le cas du nitrobenzène.

Les mêmes remarques que dans le paragraphe précédent sont valables ici. Si on pouvait faire passer la parabole par l'origine le calcul de a serait considérablement simplifié.

Si on fait les calculs pour les valeurs spécifiques on obtient a par des formules analogues. Les résultats obtenus dans le cas d'une interpolation linéaire sont légèrement différents. Cette différence est peu importante quand les concentrations maximum sont assez faibles, ou quand les masses moléculaires du solvant et du corps dissous sont voisines.

o

4 Estimation des erreurs

Nous avons employé pour les calculs les formules (28) (29)

a) Erreur sur la polarisation d'orientation.

Dans le cas d'un corps très polaire, l'erreur relative sur $P - R$ est sensiblement la même que l'erreur sur a (ou a') d'où l'intérêt de soigner particulièrement les mesures

de constantes diélectriques. En assimilant P_{or} à $P - R$ on fait une erreur de l'ordre de quelques cm^3 qui a d'autant moins d'importance que le corps est plus polaire.

Dans le cas d'un corps faiblement polaire, les erreurs sur Δ , sur le terme $\frac{R^2 \times \pi I - R I}{R I}$, et sur la polarisation atomique, doivent entrer en considération.

b) L'erreur relative sur le moment est la moitié de l'erreur sur la polarisation d'orientation, car les constantes L et k , ainsi que la température sont connues avec une précision assez grande.

II ° PARTIE

CONSTRUCTION D'UN APPAREIL DESTINE A MESURER .
LES MOMENTS DIPOLAIRES

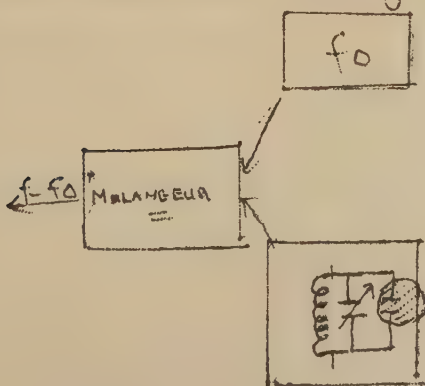
CHAPITRE I

MESURES DES CONSTANTES DIELECTRIQUES

0
I Méthode de mesure

Nous nous sommes proposé au début de travail, de construire un appareil à mesurer les moments dipolaires par étude des solutions diluées. Pour éviter autant que possible les difficultés d'interprétation des résultats obtenus avec des solutions trop concentrées nous l'avons prévu suffisamment sensible pour opérer sur des solutions dont les concentrations moléculaires varient de quelques unités pour 10000 à quelques unités pour 100; concentrations qui dépendent bien entendu des grandeurs des moments dipolaires à mesurer.

La seule méthode suffisamment sensible pour ce genre de mesures est la méthode des battements, dont le principe est le suivant : on dispose de deux oscillateurs dont l'un a une fréquence fixe f_0 . Un autre oscillateur a une fréquence



ce déterminée par la résonance d'un circuit self-induction-capacité en parallèle. La self-induction du circuit est fixe la capacité du circuit est la -

somme des capacités de 2 condensateurs :

a) un condensateur variable étalon à réglage fin

b) un condensateur de mesure à liquide ayant une capacité à vide C_0 et quand il est rempli du liquide diélectrique une capacité : ϵC_0 (ϵ étant la constante diélectrique du liquide)

On règle la fréquence de l'oscillateur variable jusqu'à ce qu'elle soit rigoureusement égale à celle de l'oscillateur fixe, en agissant sur le condensateur variable. Cette fréquence est obtenue pour une valeur déterminée de la somme des capacités des condensateurs (a) et (b). Si la cellule de mesure est remplie d'un liquide (I) sa capacité est $\epsilon_I C_0$

la capacité du condensateur variable : C_{vI} . Avec un liquide (2) on a de même : $\epsilon_2 C_0$ et C_{v2} . L'égalité des fréquences se traduit par :

$$C_{vI} + \epsilon_I C_0 = C_{v2} + \epsilon_2 C_0$$

c'est-à-dire.

$$\epsilon_2 - \epsilon_I = \frac{C_{vI} - C_{v2}}{C_0}$$

Si le condensateur variable est à variation linéaire de capacité on peut dire que :

$$C_{vI} - C_{v2} = c (n_I - n_2)$$

c étant la capacité correspondant à une division, n_I et n_2 étant les divisions lues sur la graduation, la formule de vient :

$$(34) \quad \epsilon_2 - \epsilon_I = \frac{c}{C_0} (n_I - n_2)$$

L'appareil peut donc être étalonné à partir de deux liquides de constantes diélectriques connues. On en tire la valeur d rapport $\frac{C}{C_0}$ qui est la seule valeur qui nous intéresse, sans chercher à avoir les valeurs absolues de c et de C_0 .

Nous cherchons à connaître la différence de constante diélectrique entre une solution donnée et le solvant pur.

L'appareil nous donnera cette différence. Pour avoir la constante diélectrique de la solution, nous devons y ajouter la constante diélectrique du solvant pur prise dans les tables.

Jusqu'ici nous avons fait un certain nombre de simplifications. Nous avons supposé : qu'un oscillateur avait une fréquence rigoureusement fixe, que la fréquence d'un oscillateur dépendait exclusivement des valeurs des self-inductions, et capacités localisées de ses circuits, que la capacité du condensateur à liquide était ξC_0 (C_0 étant une constante indépendante de ξ), que le condensateur variable était linéaire qu'on pouvait égaliser les fréquences de 2 oscillateurs exactement, enfin, que la constante diélectrique mesurée était égale à la constante diélectrique qu'on mesurerait en courant continu.

Nous verrons successivement comment ces diverses conditions sont approchées dans notre appareil.

a) La fréquence de l'oscillateur variable a été choisie assez élevée (voisine de 1500 kcycles/sec.) Cette fréquence est néanmoins assez éloignée des fréquences de dispersion des corps étudiés. Elle permet d'utiliser des bobines et des

condensateurs de valeur assez faible pour que leur construction soit facile et leur rigidité, donc leur stabilité, bonnes. Elle permet également d'améliorer la précision dans l'égalisation des fréquences.

) Si on rapproche les fréquences des 2 Oscillateurs on constate qu'ils ont tendance à se synchroniser. Ils réagissent l'un sur l'autre de telle façon que les fréquences s'égalisent spontanément sur une certaine plage de réglage des condensateurs. Pour éviter cet inconvénient, on a utilisé couramment l'artifice qui consiste à régler la fréquence de l'oscillateur variable de telle façon qu'on ait toujours une différence de fréquence donnée entre les deux oscillateurs.

En général on prend une différence de l'ordre de quelques milliers de périodes/sec. et on s'y ramène en se référant à un oscillateur à basse fréquence stabilisé par un diapason ou par un quartz à basse fréquence; (méthode des doubles battements). Si cette différence de fréquence est suffisamment grande, la synchronisation ne produit pratiquement plus d'effet. Mais outre que cette méthode amène une complication très importante de l'appareillage, elle introduit une cause d'erreur supplémentaire inévitable, due à l'instabilité propre de la basse fréquence de référence.

Nous avons utilisé la méthode primitive en cherchant à limiter les effets de la synchronisation. La modification la plus efficace a consisté à comparer la fréquence de l'oscillateur variable à une fréquence exacte-

ment double. Cette comparaison est aussi facile à faire que celle de deux fréquences égales. Nous verrons dans la description du montage comment elle est réalisée. En outre, nous avons réduit le risque de réaction réciproque par l'emploi de lampes séparatrices, d'alimentation bien séparées, et de montages peu sujets à la synchronisation. Le résultat que nous avons obtenu est aussi bon que celui que l'on peut attendre de la méthode des doubles battements et l'appareil est plus simple à réaliser.

Cette méthode permet en outre de faire l'égalisation des fréquences avec une précision deux fois plus grande, à cause de l'emploi d'une fréquence de référence deux fois plus élevée.

c) Nous avons obtenu une bonne stabilité des oscillateurs par une construction soignée et par la stabilisation des tensions qui les alimentent, dans la mesure où celle-ci s'est montrée nécessaire.

d) Le condensateur variable n'a pas une variation rigoureusement linéaire, mais nous montrerons que l'erreur que l'on fait en le considérant comme tel peut être négligée dans la plupart de cas. Nous indiquerons une méthode d'étalonnage de ce condensateur et la façon de construire une courbe de correction. Cet étalonnage sera fait en utilisant l'appareil lui-même.

e) La capacité de la cellule de mesure peut être mise sous la forme

$$C = C_r + \sum C_o$$

C n'est peut-être pas complètement indépendant de ϵ mais nous l'étalonnons dans un domaine restreint de constante diélectrique, par exemple : $2,03 < \epsilon < 2,27$

L'erreur faite en considérant C comme constant est négligeable dans ces conditions.

f) Comme le circuit de mesure est rigide, sans commutation, on peut pour les mêmes raisons, considérer comme négligeable l'effet des capacités et des self-inductions parasites.

2 Oscillateur à fréquence fixe

Cet oscillateur est piloté par un quartz de fréquence nominale : 3028. kc/sec. taillé de façon à avoir une bonne stabilité de fréquence avec la température (son coefficient donné par le constructeur est : $2,5 \cdot 10^{-6}$ / degré.)

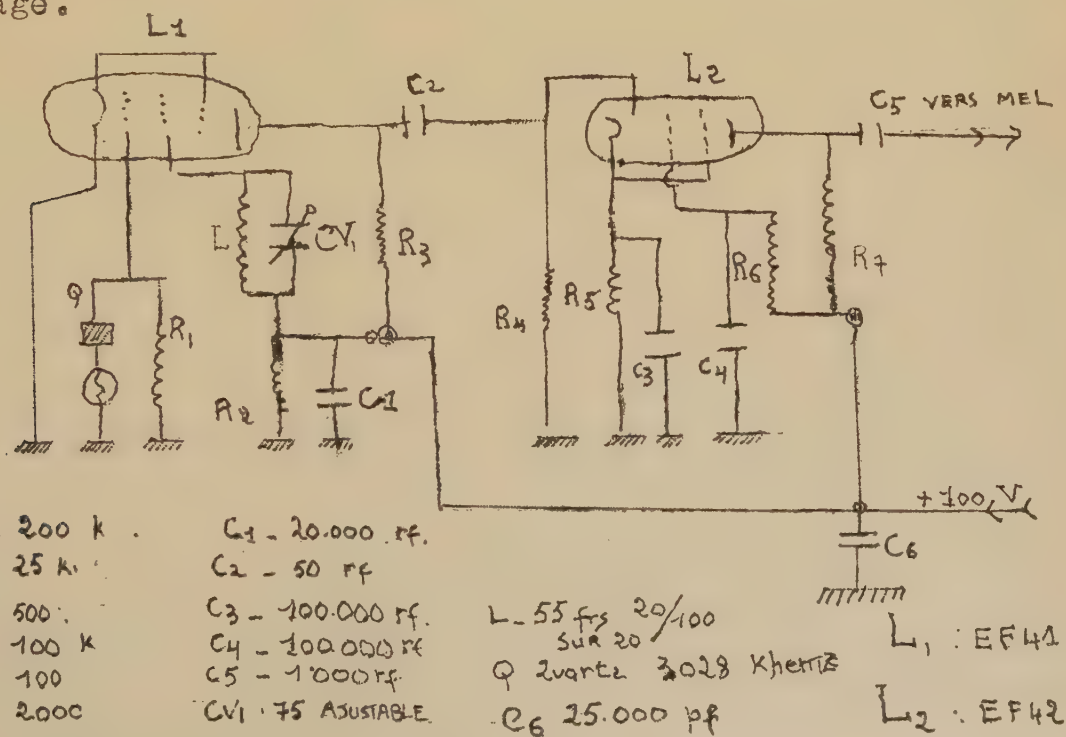
Pour maintenir sa température constante nous avons deux dispositifs : a) Le thermostat à bilame incorporé dans le boîtier qui protège le quartz. Il est alimenté par une tension 6,3 volts fournie par un transformateur particulier.

La température de réglage est environ : 40° et l'amplitude des oscillations (environ 1/3 degré) correspond à des variations maximum de fréquence de l'ordre de 3 per/sec. . La période de cette variation cyclique est d'une vingtaine de secondes en fonctionnement normal. Ces variations de fréquence sont trop importantes pour qu'on puisse considérer la fréquence

comme fixe quand on fait les mesures. En outre la température du réglage du bilame varie lentement avec le temps.

;b) Pour remplacer ce réglage insuffisant nous utilisons un autre dispositif; le quartz est entouré d'une chemise où on fait circuler l'eau d'un thermostat extérieur réglé au 1/100 de degré. Dans ces conditions les variations de fréquence dues aux variations de température du quartz peuvent être considérées comme négligeables.

Le quartz est monté entre grille et masse sur une pentode. Un circuit accordé sur sa fréquence est monté entre écran et masse. Le condensateur, ajustable de ce circuit permet de régler l'amplitude de l'oscillation en faisant travailler l'oscillateur dans la zone stable qui caractérise ce genre de montage.



On recueille une tension à la fréquence du quartz aux bornes

d'une petite résistance placée dans le circuit de plaque

Ce montage est du type dit à couplage électronique; il a l'avantage de donner un faible couplage entre le circuit de sortie et les circuits qui déterminent la fréquence.

La tension de sortie de la première lampe est appliquée sur une lampe séparatrice, pentode à grande pente montée en amplificatrice à résistance.

La tension de sortie de la lampe séparatrice (environ 3 volts) est dirigée par un condensateur de 1000cm vers l'étage mélangeur.

Le montage est fait de façon rigide; les isolants employés dans le circuit oscillateur sont de bonne qualité, la tension continue d'alimentation est stabilisée.

o

3 Mélangeur

Les deux fréquences sont appliquées sur les grilles g_I et g_3 d'une hexode. La tension provenant de l'oscillateur à fréquence variable appliquée sur g_I est plus grande que la tension de polarisation de l'hexode. Dans ces conditions la grille devient conductrice et favorise par distorsion la création d'un harmonique 2 de la fréquence incidente.

On recueille dans le circuit anodique de l'hexode un courant qu'on peut décomposer en une somme de courants alternatifs de fréquences élevés et d'un courant à basse fréquence égale à la différence entre 3000kc/sec. et la fréquence harmo-

nique 2 de l'oscillateur variable. Il est facile d'éliminer les fréquences élevées à l'aide d'un filtre simple. Cette tension de battement est transmise par un condensateur de 10⁶f et par l'intermédiaire d'un potentiomètre, à la grille d'un oeil magique. Ce système permet de régler la différence de fréquence entre les deux oscillateurs (2x1500 kc/sec. pour l'oscillateur variable.) jusqu'à environ : 0,2 per./sec. avec beaucoup de facilité.

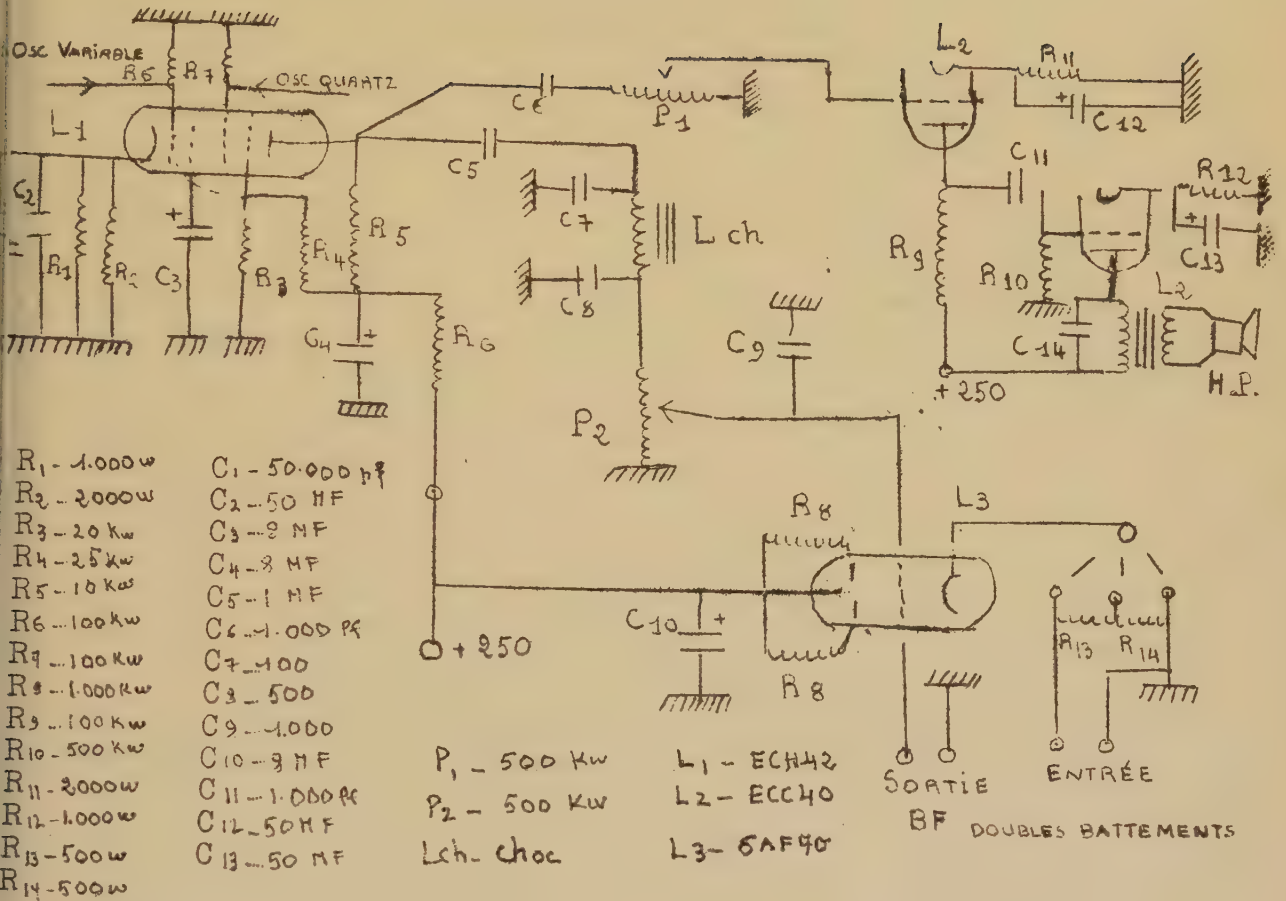
La précision avec laquelle on peut régler les deux oscillateurs au synchronisme est très supérieure à celle que l'on peut espérer, par exemple, de la stabilité propre des deux oscillateurs. En outre, le fait que l'on puisse obtenir un battement de fréquence aussi basse, et sans distorsion notable, montre que le phénomène de synchronisation n'a pas d'influence gênante.

D'autre-part la tension de sortie de la mélangeuse est, après deux amplifications, appliquée à un haut-parleur.

Cette tension est volontairement réduite du côté des fréquences basses. Le réglage du synchronisme est fait d'abord à l'aide du haut-parleur, puis quand la fréquence est trop basse pour être audible, par l'oeil magique.

La fréquence de battement peut être éventuellement utilisée à l'extérieur de l'appareil par deux fiches.

En outre, si nous avons renoncé à l'emploi de la méthode des doubles battements pour la mesure, nous avons néanmoins



introduit un dispositif simple permettant de les utiliser.

On peut appliquer aux bornes d'une résistance, place dans le circuit de cathode de l'oeil magique, une tension à basse fréquence de référence (15000 cycles/sec.)

En observant sur l'écran de l'oeil magique une figure à 3 secteurs, on peut évaluer facilement la fréquence de battement jusqu'à être égale à cette fréquence de réf-

rence. Ce dispositif nous a été utile dans une méthode d'étalonnage du condensateur variable. Le générateur à basse fréquence de référence doit pouvoir établir une tension d'environ 5 volt-eff. aux bornes d'une résistance de 500 ou 1000 ohms.

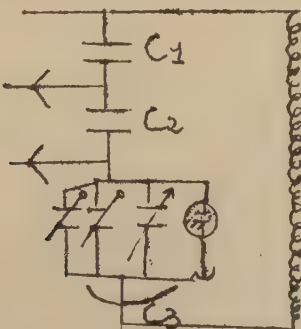
Le mélangeur est alimenté par une tension continue de 250 volts bien filtrée. Pour éviter des oscillations parasites en particulier dans la lampe mélangeuse nous avons utilisé des condensateurs de découplage de fortes capacité.

o

4 Oscillateur à fréquence variable

Il faut que la fréquence de cet oscillateur dépende uniquement des selfs et capacités du circuit oscillant. Elle doit être, autant que possible, indépendante des variations des tensions d'alimentation et des caractéristiques des tubes.

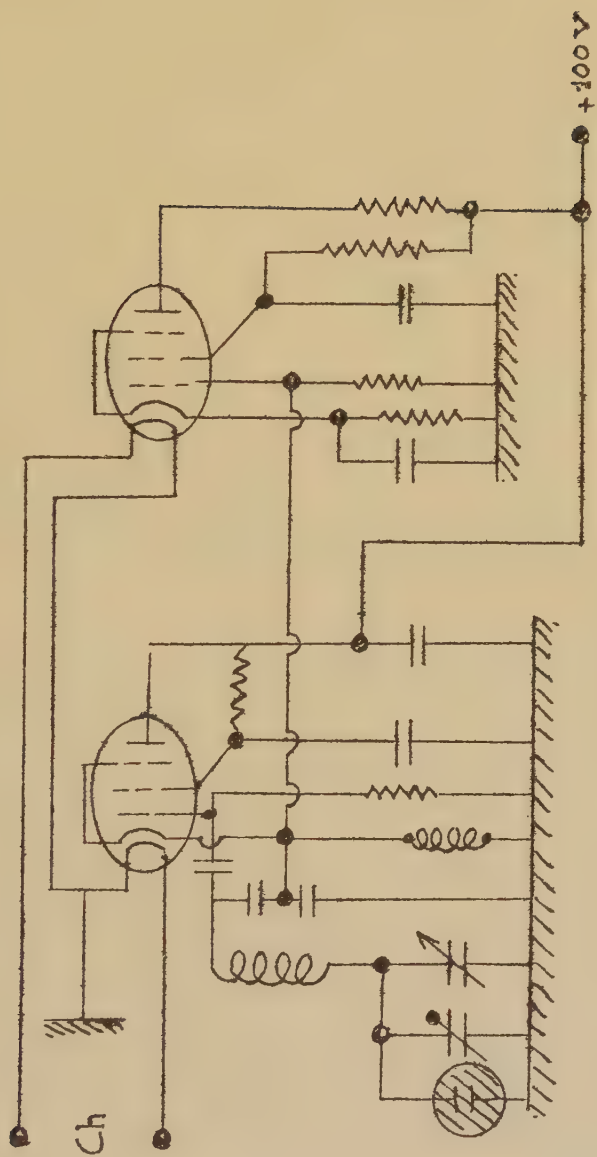
Dans ce but nous avons construit l'oscillateur suivant le schéma imaginé par Clapp.⁵⁴ Dans ce montage le circuit oscillant est composé d'une self à haut coefficient de surtension et de 3 condensateurs en série. La lampe est montée aux bornes des 2 condensateurs de grosse capacité C_1 et C_2



beaucoup plus faible, donc voisines de la capacité totale du circuit. Dans notre oscillateur cette capacité C_3 est la

t la somme des capacités de la cellule, du condensateur variable
 alon, et de plusieurs condensateurs ajustables. Dans cet oscilla-
 ur la sensibilité (c'est à dire la variation relative de fréquence
 rrespondant à une variation relative donnée de la capacité utile C_3)
 t plus faible que dans un oscillateur normal, dans le rapport
 1,2 environ. Mais cet inconvénient est largement compensé par
 augmentation de stabilité: en fait si on maintient les éléments
 circuit oscillant à une température bien fixe on peut compter
 e une instabilité maximum sur la fréquence de 10^{-6} .
 us avons préféré, bien que ceci diminue également la sensibilité,
 isser constamment en circuit les condensateurs ajustables et
 cellule. Il est difficile de construire un commutateur dont
 s capacités propres ne se modifient pas légèrement à chaque manœ-
 e. Ici la capacité utile ne représente qu'une faible partie de la
 capacité C_3 mais tous les éléments du circuit oscillant sont
 és de manière rigide au cours d'une mesure et les capacités
 s connexions sont bien définies.
 s capacités parasites de la lampe oscillatrice (quelques pf)
 nt montées en parallèle sur des condensateurs de forte capacité
 urs variations ne produisent donc qu'une faible variation relative
 s capacités C_1 et C_2 (1000 pf) et, plus faible encore, de la
 capacité de l'ensemble.

a lampe oscillatrice est une pentode d'un type courant



OSCILLATEUR VARIABLE

(EF4I) à pente élevéé. Sa résistance interne est élevée mais ceci est sans inconvénient puisqu'elle n'a à fournir qu'une puissance minime.

Une lampe séparatrice, amplificatrice à résistance, reçoit la tension prélevée sur la cathode de la lampe oscillatrice et fournit une tension d'environ 3volts nécessaire à l'attaque de la lampe mélangeuse.

Les deux lampes sont chauffées en série à partir d'un régulateur de courant. Le point commun aux deux filaments est relié à la masse, ce qui évite l'apparition de tensions prohibitives entre filaments et cathodes dans ces lampes à faible isolement.

La self du circuit oscillant est bobinée sur un mandrin étoilé en stéatite. Elle est constituée de fil isolé sous soie et bobinée à spires jointives.

Les éléments du montage de l'oscillateur sont de bonne qualité : isolants à faibles pertes, stéatites, condensateurs au mica argenté.

Les condensateurs ajustables servent à placer l'oscillateur dans des conditions telles que le réglage des battements puisse être fait à l'aide du condensateur variable étalon.

Leur réglage ne doit pas être modifié au cours d'une mesure re.

o

5 Cellule de Mesures

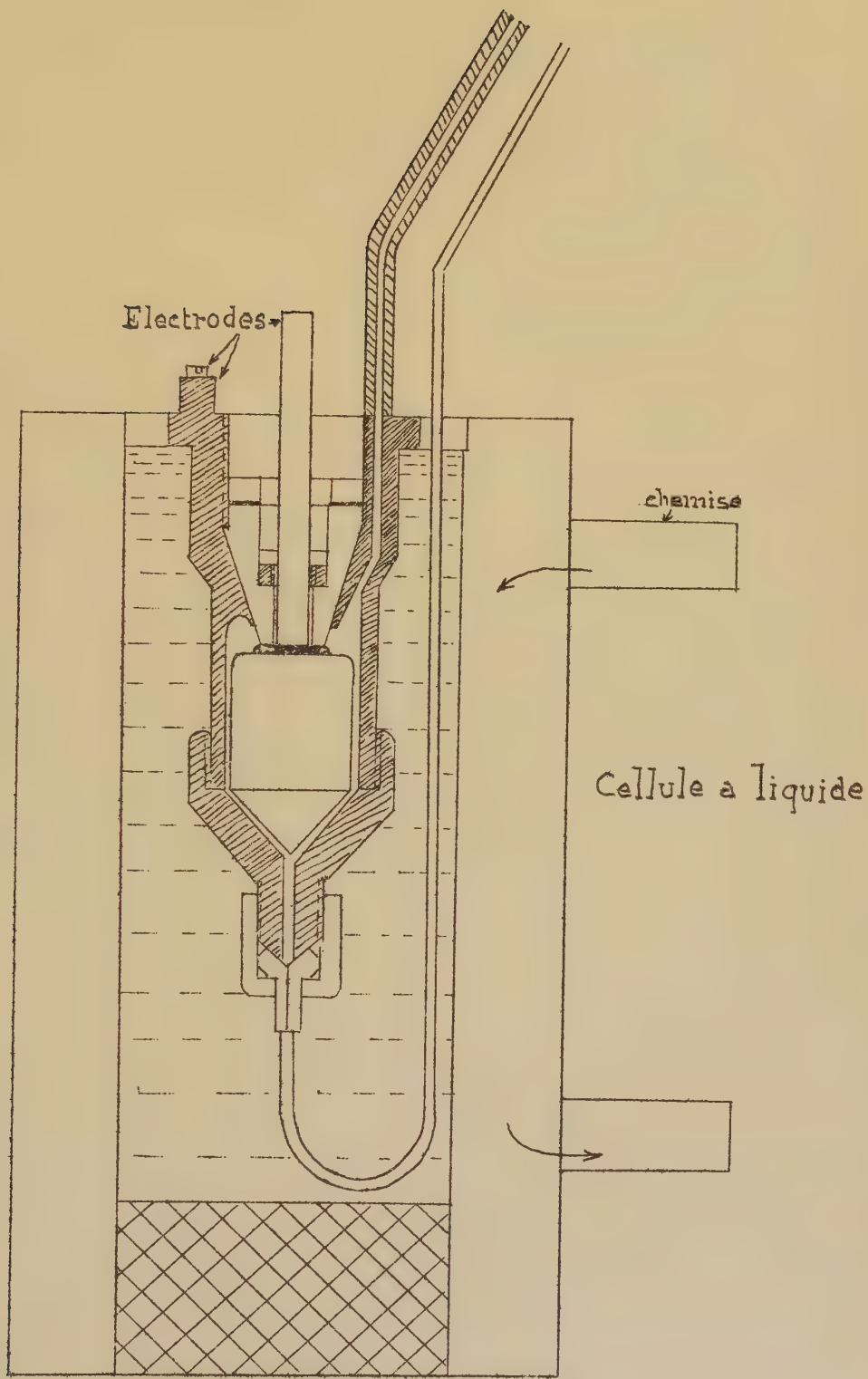
Nous avons construit une cellule de mesure métallique dé-

montable. Ses avantages sont : faible contenance, solidité, capacités parasites bien définies, possibilité de nettoyage et de surveillance facilité de maintien à température fixe. Elle est de construction difficile et il est surtout difficile d'en assurer l'étanchéité. Elle est construite en laiton argenté. Les deux électrodes concentriques sont maintenues et isolées par une pièce en stéatite rectifiée. L'étanchéité est assurée, par des joints en plomb pour le chapeau démontable et entre l'isolant et l'électrode interne.

La cellule est fixée dans une chemise où circule l'eau du thermostat. L'électrode interne étant au contact de l'eau il faut veiller avec soin à éviter qu'une goutte d'eau ne pénètre à l'intérieur de la cellule où elle créerait une forte perturbation. Cette électrode externe tout comme la chemise est reliée à la masse.

Le remplissage est fait par siphonnage par un tube fin (diamètre 1mm), la vidange, par soufflage d'air (sec si l'on a utilisé un solvant parfaitement sec, atmosphérique si le solvant était saturé d'eau). Dans ce deuxième cas il faut éviter de faire passer une trop grande quantité d'air dans la cellule, la condensation qui s'y produit pouvant amener une perturbation notable dans la mesure.

La forme intérieure a été travaillée pour que remplissage et vidange se fassent parfaitement. Il ne doit rester aucune bulle d'air au remplissage. La meilleure vérification du bon



remplissage est la régularité des mesures répétées.

La faible section des tubes de remplissage permet d'éviter l'évaporation et l'absorption d'eau au cours de la mesure sans avoir à les boucher après remplissage. Pour du benzène, par exemple, l'absorption d'eau ne devient perceptible qu'au bout de plusieurs heures.

La stéatite absorbe une faible quantité de liquide. Aussi, il est bon de remplir la cellule hors service du solvant qu'on a l'intention d'utiliser, de façon à saturer la stéatite. Les échanges qui se font pendant la mesure ne créent aucune perturbation notable

La cellule qui nous a servi pour la majorité de nos mesures est la cellule n° I. Sa contenance est environ 3 cm^3 sa capacité utile à vide environ 16 pf.

°

6 Condensateur variable micrométrique

Le condensateur variable utilisé provient d'un appareil ancien. Il est du type à vis micrométrique et électrodes cylindriques. Il est gradué en 5000 divisions. Sa variation totale de capacité est environ 7 pf, sa capacité résiduelle environ 7pff. Il est actionné par une manivelle dont le montage mécanique est indépendant du corps du condensateur.

Il est blindé par construction et en outre, il est monté à l'intérieur d'un cylindre de laiton qui permet de le sous-

traire aux chocs et aux variations de température. L'électrode interne est en laiton, l'électrode externe qui joue le rôle de vis est en acier. Nous pensons, mais n'avons pas pu vérifier, que les coefficients de dilatation des éléments ont été choisis de façon à rendre la capacité indépendante de la température. Il existe un dispositif de rattrapage de jeu non élastique. Le condensateur a une self de valeur faible mais que nous n'avons pas pu mesurer.

Nous avons fait son étalonnage en utilisant l'appareil lui-même et une source de tension à fréquence fixe.

Le principe de l'étalonnage consiste à chercher de combien de graduations il faut déplacer le condensateur variable à partir du point donnant le battement nul pour obtenir une variation de fréquence donnée de l'oscillateur. En pratique nous avons utilisé une variation de fréquence d'environ 100 p.p.m. fournie par un générateur à basse fréquence que nous laissons chauffer plusieurs heures. Pour améliorer l'étude finie du condensateur il y aurait intérêt à utiliser une variation de fréquence beaucoup plus faible, malheureusement l'incertitude sur les lectures devient alors trop grande et la méthode perd son intérêt en même temps que le travail devient fastidieux.

Nous partons d'un point du condensateur situé au voisinage d'une extrémité. Nous réglons au battement nul en réglant un condensateur ajustable. Nous lisons de part et d'autre de ce point les points qui nous donnent des variations de fréquence exactement égales à la fréquence de référence.

Les variations de capacité ne doivent, théoriquement pas être exactement les mêmes de part et d'autre , mais pour une variation de fréquence de 1000 pér/sec. leur différence est négligeable. Nous continuons en étudiant le domaine voisin : à l'aide d'un condensateur ajustable, et sans toucher au condensateur variable, nous amenons l'oscillateur du battement + 1000 , au battement -1000 , puis nous faisons les lectures comme précédemment.

Il suffit ensuite de porter sur un graphique en abscisse les lectures moyennes et en ordonnées la capacité moyenne d'une division dans chaque intervalle qui est égale à :

$$C = \frac{1}{\Delta n}$$

On peut simplifier ce travail en faisant les lectures des battements + 3000, + 2000, + 1000, 0, -1000, -2000, -3000, sans modifier la fréquence de référence, les figures obtenues sur l'oeil magique peuvent encore être interprétées facilement et les écarts de capacités théoriques peuvent encore être négligés.

Il est difficile de juxtaposer les intervalles étudiés sans installer un condensateur ajustable fin supplémentaire mais cette précaution n'est pas indispensable.

On peut utiliser une variation de fréquence beaucoup plus élevée (jusqu'à 15000 pér/sec.) mais dans ce cas il ne faut faire les différences de lectures que d'un seul côté. Le graphique obtenu représente un ensemble de points d'où

l'on peut déduire :

a) que les extrémités du condensateur présentent des anomalies et qu'il est préférable de ne pas les utiliser pour les mesures .

b) que les points s'alignent en moyenne sur une droite ayant une certaine pente. Nous avons fait la correction correspondant à cette pente.

c) qu'il semble y avoir autour de cette droite une variation cyclique, correspondant vraisemblablement à chaque tour de vis, et dont l'amplitude augmente avec la lecture. Dans nos mesures nous n'avons pas tenu compte de cette perturbation, mais nous avons pris soin d'utiliser autant que possible le condensateur dans la région la moins perturbée, soit vers le minimum de capacité.

a) Première méthode de correction.

On utilise le condensateur variable seulement entre les divisions 500 et 3500. Dans cette région on peut mettre la capacité d'une division sous la forme :

$$c = k \left(128 + \frac{n - 500}{1000} \right) = \frac{dc}{dN}$$

Il est bien entendu que cette valeur lue sur le graphique ne sera plus valable si on démonte le condensateur et qu'il faudra alors refaire cet étalonnage. La courbe d'étalonnage du

condensateur peut être représenté par :

$$C = aN^2 + bN \quad \text{avec : } N = n - 500$$

si on considère le condensateur comme linéaire on fait une erreur de capacité par excès: $\Delta C = C'_3 - C_3$
 en prenant comme unité la capacité moyenne d'une division dans l'intervalle $n_1 - n_2$ on peut remplacer cette correction de capacité par une correction de lecture : $N'_3 - N_3$
 nous avons fait cette correction en prenant comme unité la capacité moyenne d'une division dans l'intervalle:

$$\begin{aligned} 500 &< n < 3500 \\ 0 &< N < 3000 \end{aligned}$$

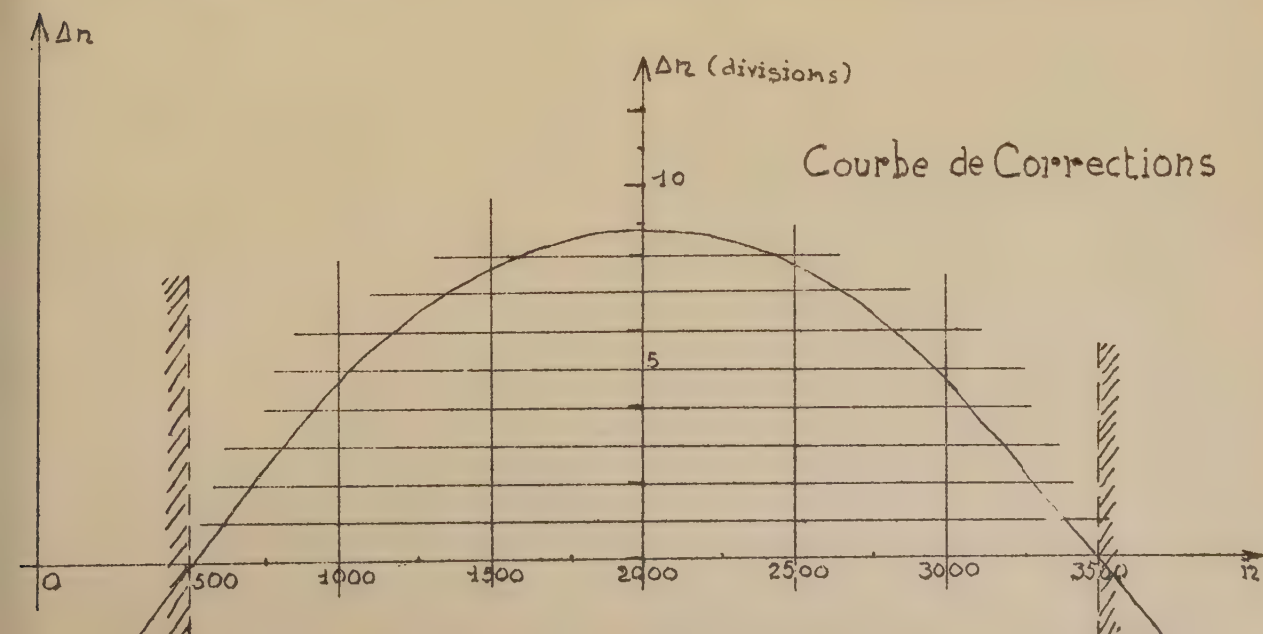
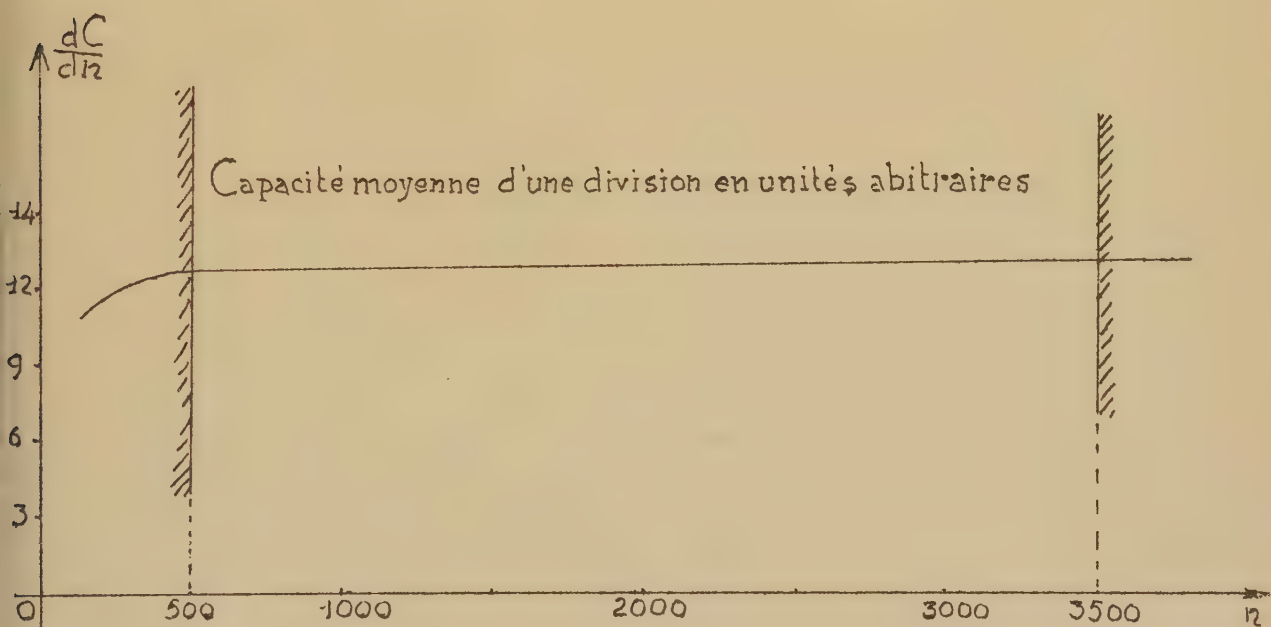
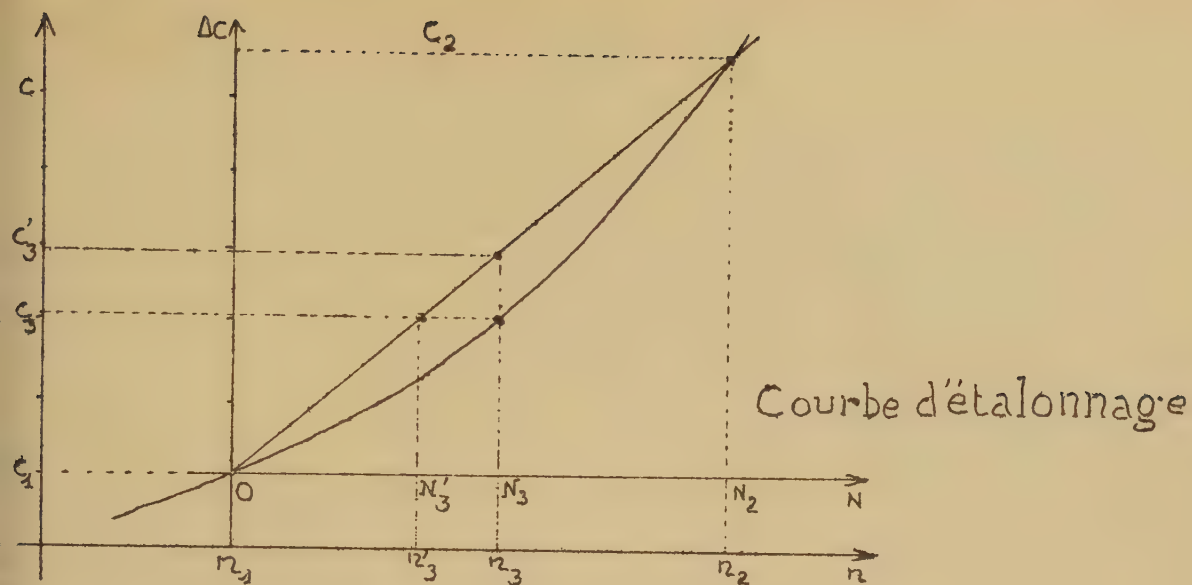
la correction trouvée après calcul est égale à :

$$\Delta n = \Delta N = \frac{3000 N - N^2}{259000} = N - N'$$

la corbe de correction est un arc de parabole (fig. 43)

la correction est toujours négative dans l'intervalle 500-3500. Elle est maximum pour $n \neq 2000$ et nulle pour les lectures : 500 et 3500. Dans l'intervalle utilisable, si on néglige de faire la correction, on risque une erreur par excès maximum de 9 divisions.

Quand on a à mesurer de faibles variations de capacité on risque de faire une erreur relative maximum de 1,1% si on ne



fait pas la correction et si on utilise le condensateur au voisinage des divisions 500 ou 3500 . Dans ce cas on a intérêt à à l'utiliser dans le voisinage de la division 2000 .

En outre les irrégularités cycliques de la capacité du condensateur, qu'il n'est pas possible de corriger facilement peuvent donner une erreur absolue maximum d'environ une division sur chaque lecture .

b) Deuxième méthode de correction.

Pour faire une correction meilleure nous proposons une autre méthode qui consiste à construire une courbe de correction par points .

On part d'une basse fréquence de référence bien fixe de 250 à 300 pér/sec. et les lectures doivent être faites au $1/4$ de division . Il faut juxtaposer exactement les intervalles, aussi si il est bon de monter à la place de la cellule deux condensateurs ajustables : un de 10 pf environ, un autre d'une fraction de pf à variation très fine destiné à ramener l'oscillateur à une fréquence déterminée à moins de $1/2$ pér/sec. près . Pour que la manipulation ne soit pas trop longue et pour limiter les erreurs de juxtaposition qui s'additionneraient il est nécessaire de faire les battements d'ordres 1 2 et 3 . On part par exemple d'une division voisine de 200 soit n_0 . On prend comme base la capacité moyenne d'une division dans le premier intervalle . On porte sur un tableau .

a) les limites d'intervalles : $n_0, n_1, n_2, \dots, n_p$

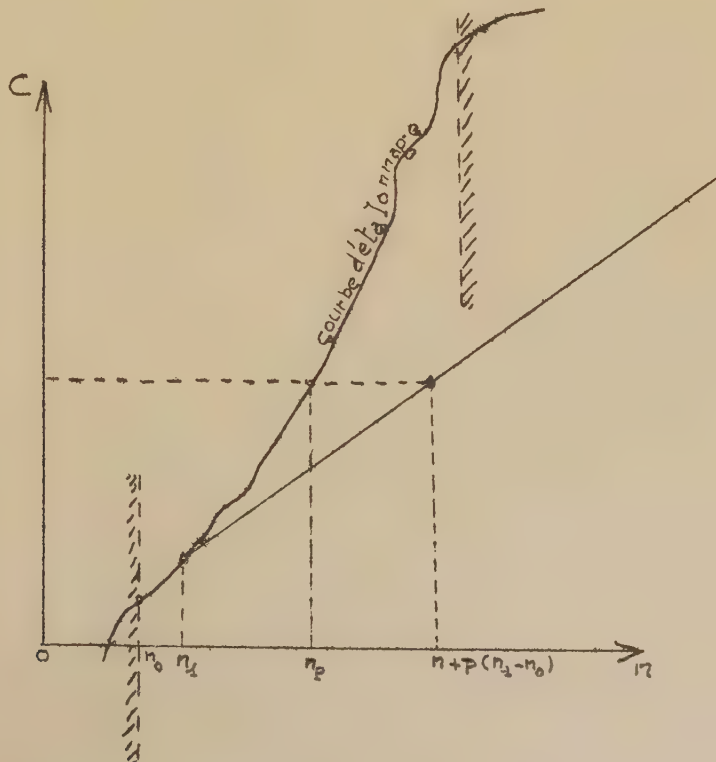
b) les sommes : $n_0 + p (n_1 - n_0)$

c) les différences : $n_p - n_0 - p (n_1 - n_0) = \text{corr. } p$

Il suffit alors de porter sur un graphique les corrections $\text{corr } p$ en fonction des lectures n_p .

Pour avoir une précision de lecture suffisante il faut prendre des échelles d'au moins un centimètre pour 100 divisions de la lecture et pour 5 divisions de la correction.

Dans ce cas la correction est toujours du même signe. On doit la faire sur toutes les lectures y compris les lectures d'étalonnage de la cellule. L'erreur sur une lecture corrigée est inférieure à 1/2 division sur toute l'échelle.



7 Thermostat

Il est nécessaire de maintenir la température de la cellule de mesure constante. Une variation de température de 1/10 de degré pouvant, pour un corps polaire, amener une erreur dont nous devrions tenir compte, nous avons construit un thermostat à circulation d'eau au 1/100 de degré. Sa construction ne présente pas de difficulté car nous ne l'utilisons en général qu'à une seule température, voisine de la température ambiante (25°). Dans ces conditions un réglage par tout ou rien est suffisant.

Nous disposons d'une cuve cubique, d'environ 9 litres, avant se remplir et se vidanger par la partie inférieure. Elle est isolée à l'intérieur d'une caisse en bois par 2 couches de liège aggloméré d'une épaisseur totale de 4 cm. La partie supérieure est à l'air libre.

La régulation est assurée par un thermomètre Vertex gradué au 1/10 et dont le contact peut être réglé entre 18° et 50°. Le réservoir du thermomètre est disposé dans la cuve à un endroit convenable, choisi expérimentalement. Le thermomètre est fixé à un support rigide indépendant du reste du thermostat (cette précaution est essentielle pour le soustraire aux vibrations et avoir des contacts francs.) Il actionne un relai à mercure alimenté en alternatif. Ce relai met en circuit un voyant lumineux et une résistance de chauffage.

Il y a deux résistances de chauffage :

a) une résistance à commande manuelle de 500 ohms en série avec une résistance ajustable de 1000 ohms. Cette pre

mière résistance peut servir à échauffer l'eau à la mise en route jusqu'au voisinage de la température de réglage, ou, en réglant convenablement l'intensité, à fournir une puissance fixe au thermostat pour travailler à une température beaucoup plus élevée que la température ambiante.

b) une résistance de 500 ohms commandée par le relai en série, elle aussi, avec une résistance ajustable de 1000 ohms. Elle fournit la puissance d'appoint aux températures élevées.

Ces résistances sont constituées d'un boudin de nichrome isolé dans un tube de pyrex mince.

Une circulation d'eau froide permet de travailler à des températures inférieures à la température ambiante.

L'eau est agitée vigoureusement par une hélice actionnée par un moteur de 1/20 CV par l'intermédiaire d'une courroie.

Une pompe centrifuge actionnée par un moteur de 1/20 CV fait circuler l'eau du thermostat dans les chemises. Pour limiter les échanges thermiques entre le thermostat et l'appareil à moments dipolaires, la pompe travaille en aspiration.

L'eau passe d'abord dans les chemises, puis la pompe rejette dans le thermostat par le circuit de chauffe du réfractomètre de Pulfrich. Le débit peut être réglé par réglage de la vitesse du moteur de la pompe. Il est au maximum de 8 l/min.

Un thermomètre au 1/100 de degré permet de vérifier la bonne marche du thermostat.

En fonctionnement à 25 ° la température dans la cuve ne varie que d'une quantité nettement inférieure à $\pm 1/100$ de degré

autour de la température de réglage. Après plusieurs mois de fonctionnement la température de réglage n'a pas varié de plus de $1/100^{\circ}$.

La température des chemises n'est pas exactement la même que celle de la cuve. Elle lui est supérieure de quelques $1/100^{\circ}$ à cause de la chaleur fournie par l'appareil lui-même mais elle présente une stabilité plus grande ; les oscillations de température dont la période est d'environ 40 sec. sont amorties à cause de l'inertie thermique des chemises.

Pour des températures plus éloignées de la température ambiante le réglage est moins bon mais néanmoins satisfaisant pour notre usage.

8^o Alimentation générale de l'Appareil

Les différentes tensions utilisées dans l'appareil doivent être stables. Faute de pouvoir utiliser des accumulateurs pour cet usage, nous avons été amené à construire une alimentation avec des régulations simples et efficaces à partir de la tension 115 volts du secteur. Celle-ci est sujette à des variations d'environ $\pm 5\%$

a) Chauffage des filaments.

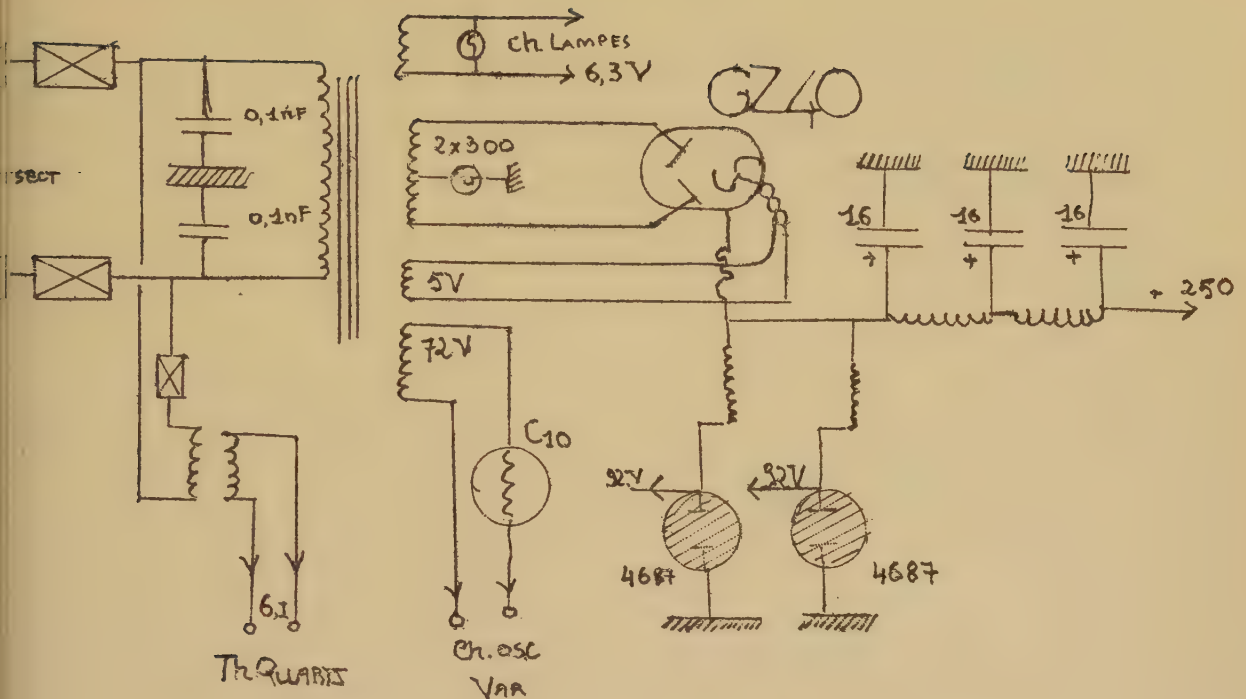
Le chauffage des filaments de l'oscillateur à quartz et du

mélangeur est fait en parallèle par un secondaire à 6,3 volts du transformateur principal. Les variations de tensions courantes n'ont aucun effet appréciable sur la stabilité de l'appareil.

Le chauffage des filaments des tubes de l'oscillateur variable est fait en série avec une intensité de 0,2 amp. fournie par un secondaire à 72 volts et régulée par une lampe fer-hydrogène du type C 10 Philips. Une telle régulation est satisfaisante pour des variations lentes de la tension du secteur quelle que soit leur amplitude. Les variations brusques se traduisent par des variations de l'intensité de chauffage qui ne sont résorbées qu'au bout de quelques secondes. Mais comme les cathodes ont elles-mêmes une inertie très grande le résultat de la régulation est satisfaisant. Dans ce circuit c'est le point commun aux deux tubes qui est relié à la masse.

b) Les tensions continues sont fournies par le double secondaire 100 volts du transformateur et une valve G.Z. 40. La valve est elle-même chauffée à 5 Volts par le secondaire à fort isolement.

La tension + 250V du mélangeur est fournie à partir de la tension redressée à travers une double cellule de filtrage. Les tensions 10 sont fournies par deux régulateurs utilisant des tubes de type 6X7 Philips en série avec des résistances ajustables de 10.000 Ohms. Le réglage du régulateur consiste à ajuster



résistance jusqu'à avoir un courant de 20 mA dans le tube. La résistance en série est alors environ 6000 ohms. La tension d'alimentation des oscillateurs est prise aux bornes du tube. Elle est voisine de 92 volts et caractéristique du tube utilisé. Sa valeur n'est pas critique dans le fonctionnement des oscillateurs. La régulation est dans ces conditions de 250/6000. Elle est satisfaisante pour les variations de la tension du secteur, enregistrées couramment

c) La tension 6 volts nécessaire au fonctionnement du thermostat incorporé du quartz est fournie par un transformateur 110/6 volts spécial, pour éviter des répercussions sur le fonctionnement général.

d) Les extrémités du primaire du transformateur principal sont reliées à la masse par 2 condensateurs de 0,1 μ F pour

éviter l'entrée dans l'appareil de tensions indésirables (émissions radiophoniques, parasites à fréquences élevées.)

e) Le point milieu du secondaire 2x300 volts est relié à la masse par le filament d'une ampoule: 3,5 volts, 0,2 amp. qui sert de fusible sur le circuit à haute tension.

f) On peut déconnecter n'importe lequel des circuits branchés sur cette alimentation sans précaution spéciale. Il n'y a aucun risque de surtension pour l'ensemble de l'appareil.

o

9 Montage général de l'Appareil

En dehors du thermostat les différents éléments de l'appareil ont été groupés en un seul bloc de façon à le rendre plus maniable. Cette disposition a nécessité quelques précautions.

- L'ensemble doit, quoiqu'assez lourd être très rigide, en particulier l'oscillateur variable.

- Les oscillateurs étant très voisins, donc plus sujets à un couplage parasite par induction, ont dû être séparés par des blindages multiples.

- La puissance dissipée en chaleur est grande en particulier dans la partie régulation des alimentations. Les cloisons à double paroi (ép. 2cm) entre les éléments ne peuvent empêcher les échanges thermiques, et l'oscillateur variable est soumis à un échauffement lent; il faut attendre pendant

plusieurs heures que l'appareil ait atteint sa température de régime. Il faut environ deux heures pour que l'équilibre intérieur soit atteint; la température de l'oscillateur variable est à ce moment supérieure d'environ 7 à la température ambiante. Les courbes de dérive montrent qu'alors, seules les variations de température ambiante ont une influence, et que les variations de fréquence dues à cette cause, dans les plus mauvaises conditions, ne dépassent pas la quantité correspondant à une division du condensateur variable en $1hI/2$

- Cette dérive est due pour la plus grande partie, aux variations avec la température des capacités et self-induction du circuit oscillateur. Ces variations sont de sens inverses mais ne se compensent pas exactement. On pourrait les compenser à l'aide de certains condensateurs à diélectrique céramique à coefficient négatif de température; mais dans notre appareil les différents éléments du circuit oscillateur ne sont pas, et ne peuvent pas être portés à la même température (condensateurs variables d'appoint, condensateur variable étalon, cellule de mesure.) Aussi la compensation ne serait valable que dans certaines conditions précises qu'il n'est pas possible de réaliser dans toutes les mesures. Nous y avons renoncé.

Une méthode plus simple consisterait à placer l'oscillateur variable en dehors de l'appareil. On pourrait ainsi réduire le temps de mise en équilibre thermique et en le calorifugeant soigneusement, étant donné que sa dissipation

propre est très faible, on pourrait éviter en grande partie l'action des variations de la température ambiante. Toutefois, même en utilisant cette méthode, l'instabilité due aux variations des caractéristiques des lampes ne pourra être évitée.

- En conclusion il y a intérêt à placer l'appareil loin des sources de chaleur et à l'abri des courants d'air.
- L'appareil est insensible aux vibrations . Il est possible néanmoins qu'elles déplacent très légèrement le réglage du condensateur variable.

Dérive de l'appareil à moments dipolaires

(Température de la cellule stabilisée
(Thermostat sur le quartz
(Remplissage cyclohexane

Température Oscillateur Variable

Condensateur variable.

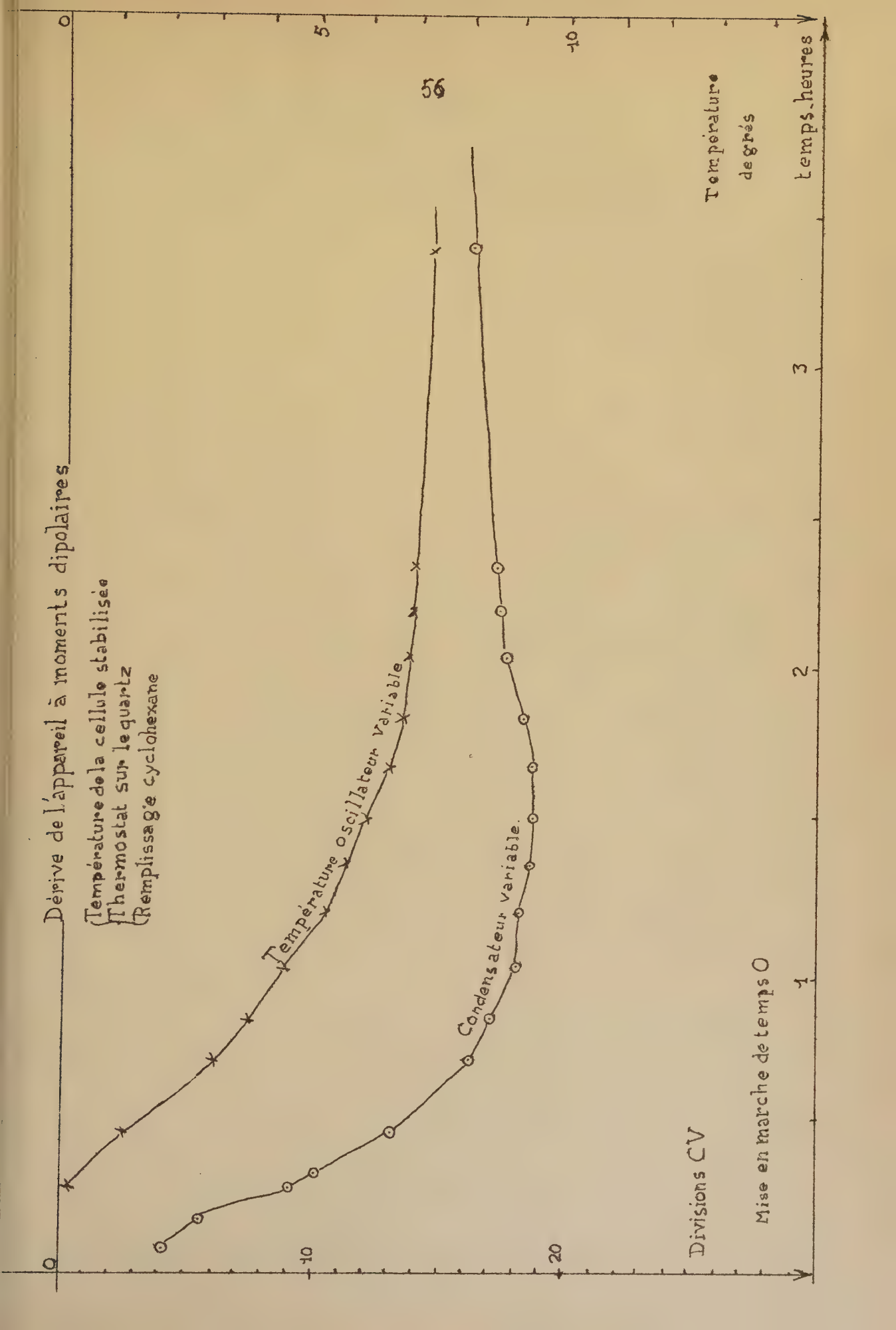
Divisions CV

Mise en marche de temps 0

Température
degrés

Temps. heures

56



CHAPITRE III

PREPARATION DES SOLUTIONS

La mesure de la constante diélectrique d'une solution avec notre appareil nécessite un volume d'environ 12 cm^3 correspondant à 3 remplissages de la cellule n° I.

- Le premier remplissage sert au lavage de la cellule et on ne note les mesures que sur les deux autres.

- Nous devons éviter autant que possible l'évaporation des solutions et l'absorption d'eau. Dans ce but nous avons fait construire des vases à peser d'une contenance d'environ 14 cm^3 à long col et fermés par rodages. Le renouvellement de l'air à l'intérieur est très lent au cours des manipulations.

- Les vases sont convenablement desséchés à l'étuve pendant plusieurs heures, puis refroidis fermés, pour éviter le dépôt d'humidité à l'intérieur.

- Le solvant est introduit directement dans le vase, sans contact avec l'air. Il y a intérêt à laisser le moins longtemps possible le vase ouvert pour son remplissage ou le remplissage de la cellule.

- Le remplissage de la cellule est fait par siphonnage. Il faut agiter la solution avant chaque remplissage, en évitant soigneusement de mouiller le rodage, ce qui pourrait amener un changement de concentration.

- Les pesées correspondant aux concentrations les plus faibles que nous ayons utilisées (quelques unités / 10.000) sont délicates et on a intérêt à opérer sur des volumes plus grands.

CHAPITRE II

MESURE DES INDICES DE REFRACTION

Pour cet usage nous avons utilisé successivement un réfractomètre d'Abbe, puis, comme sa précision était insuffisante, un réfractomètre de Pulfrich.

Pour les mesures d'indices ce dernier nous a donné facilement 4 décimales.

Pour les mesures de différences d'indices nous pouvons espérer avoir les différences correspondant à la cinquième décimale en utilisant une cuve à deux éléments. Malheureusement les mesures sur des solutions sont toujours faussées par l'évaporation, d'autant plus gênante qu'on doit attendre plus longtemps la stabilisation de la température. La circulation d'eau, dans ce montage est aussi moins efficace. Nous avons d'autre part remarqué des variations d'indice dues à l'absorption de vapeur d'eau atmosphérique par le solvant (benzène) .

Dans les cas les plus favorables, nous avons obtenu les différences d'indices (résultats de deux pointés) avec une erreur minimum de cinq unités de la cinquième décimale. Les mesures ont été faites en utilisant la raie jaune (5890 Å) du sodium fournie par une lampe au sodium Philips. Nous disposions pour faire des mesures de dispersion d'un arc au mercure.

III PARTIE

EXEMPLES DE MESURES DE MOMENTS DIPOLAIRES

Pour le calcul des moments dipolaires nous utilisons les formules suivantes :

$$(28) \quad \frac{P}{2} - \frac{R}{2D} = 3P_I \left[\frac{a}{(\xi_I + 2)(\xi_I - 1)} - \frac{2n_I \sqrt{}}{(n_I^2 + 2)(n_I^2 - 1)} \right] + R_{2D} \frac{\frac{P}{I} - \frac{R}{ID}}{\frac{R}{ID}}$$

ou :

$$(29) \quad \frac{P}{2} - \frac{R}{2D} = 3M \frac{P}{2I} \left[\frac{a'}{(\xi_I + 2)(\xi_I - 1)} - \frac{2n_I \sqrt{}}{(n_I^2 + 2)(n_I^2 - 1)} \right] + R_{2D} \frac{\frac{P}{I} - \frac{R}{ID}}{\frac{R}{ID}}$$

Pour les corps polaires nous supposons :

$$(30) \quad \frac{P}{2} - \frac{R}{2D} = P \quad \text{or}$$

sauf si nous avons des indications sur la valeur de la polarisation atomique.

Les valeurs : P_I , R_I , ξ_I , n_I , sont prises dans les tables.

La quantité R_{2D} dans le dernier membre est obtenue par le calcul à partir des tableaux donnés dans (29) et (46)

Les valeurs de P et de R sont toujours exprimées en ues
cette unité ayant les dimensions du cm^3 .

Les moments dipolaires sont obtenus à partir de la formule/:

$$\mu_0 = 0,012812 \cdot \sqrt{P_{\text{or}} \cdot T}$$

Ce moment est exprimé en Debye. (1 Debye = 10^{-18} ues)

T est la température absolue.

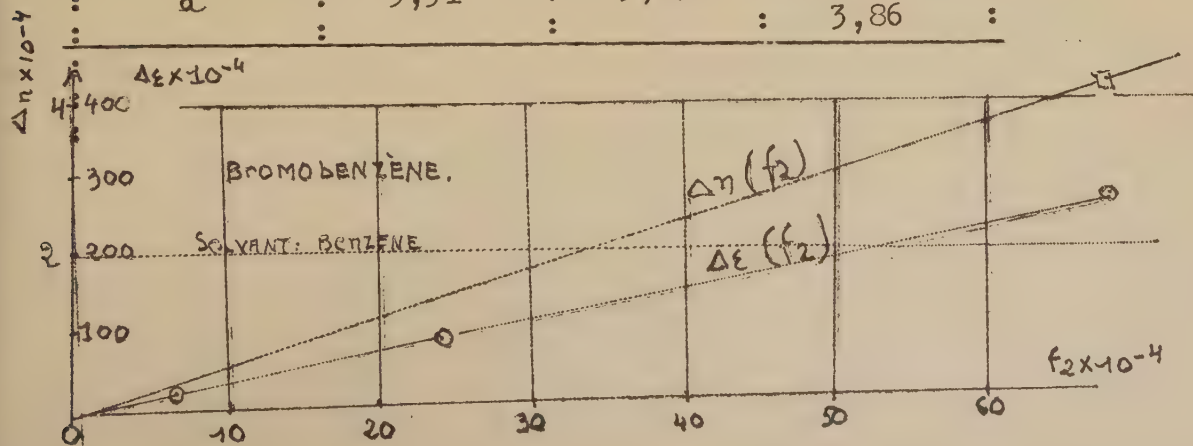
I° Moment dipolaire du monobromobenzène

$M_2 = 157,02$ Temp. : $11^\circ 8$ mesure n° 1

Solvant : benzène non deshydraté

M_I : 78;11 ϵ_I : 2;299 n_I : 1,5073 (Abbe) P_I : 26,62

solution	I	2	3
$w_2 \cdot 10^{-4}$	11,94	47,44	135,5
$f_2 \cdot 10^{-4}$	5,94	23,65	67,86
$\Delta \epsilon \cdot 10^{-4}$	23,2	90,6	261,4
$\Delta n \cdot 10^{-4}$	0	2	4
a	3,91	3,83	3,86



La méthode des moindres carrés appliqués sur $\xi(f_2)$

donne $a_{\text{moyen}} = 3,857$ avec : $\chi^2 = -0,3$

Le calcul de P_{or} suivant la formule 28 donne

$$P_2 - R_{2D} = P_{\text{or}} = 53,3 \text{ ues} \quad \text{et} \quad n = 1,56 \pm 0,02$$

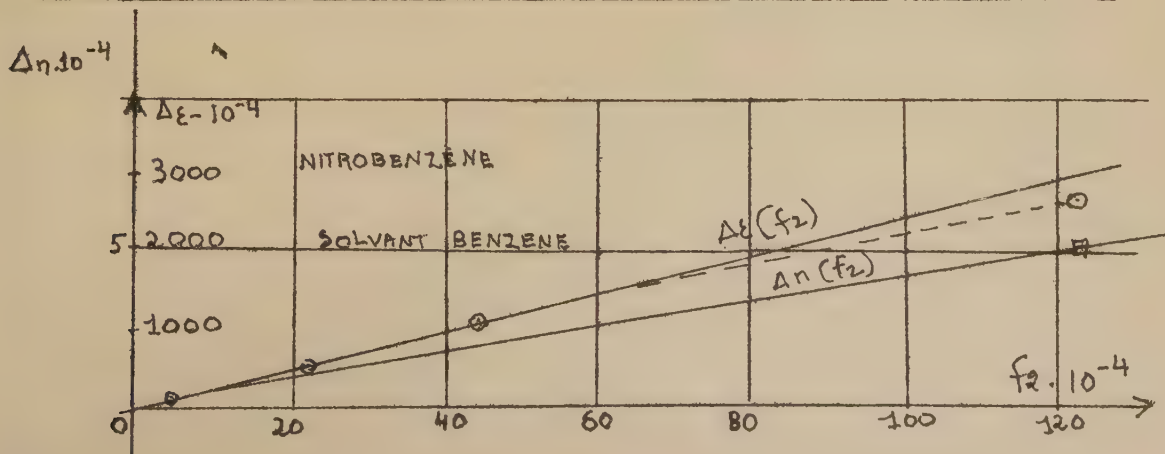
2) Moment dipolaire du nitrobenzène

$M_2 = 123,11$ Temp. : $11^\circ 8$ mesure n° 2

Solvant : benzène non déshydraté

$M_1 : 78,11$ $\xi_1 : 2,299$ $n_1 : 1,5073$ (Abbe)

solution	I	2	3	4
$w_2 \cdot 10^{-4}$	12,1	25,5	69,8	191,7
$f_2 \cdot 10^{-4}$	7,67	22,56	44,40	122,50
$\Delta \epsilon \cdot 10^{-4}$	170,8	527,8	1061,7	2482,9
$\Delta n \cdot 10^{-4}$				5
a	22,23	23,40	23,90	20,26



Le graphique montre que le point correspondant à la plus forte concentration est nettement en dehors de la droite. Il est possible qu'une erreur de lecture importante ait été faite, aussi nous avons laissé cette mesure de côté. La

methode des moindres carrés appliqués sur : $\xi(F_2)$ donne :

$a_{\text{moyen}} = 24,27$ avec : $\Delta\xi = -17$

La formule 28 donne :

$$P_{2-R_{2D}} = P_{\text{or}} = 345,8 \text{ ues} \text{ et } \mu_0 = 4,02 \pm 0,03$$

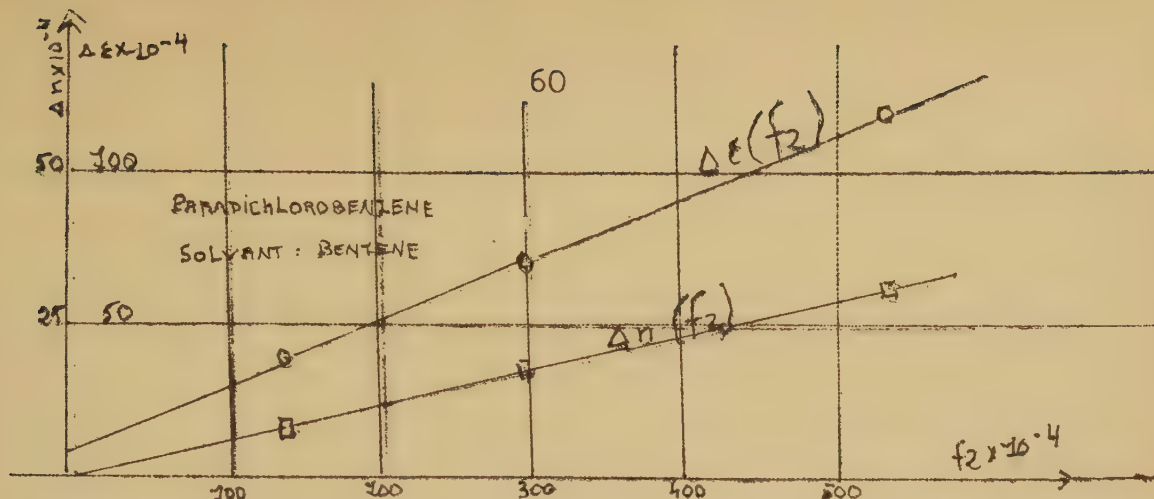
3°) Moment dipolaire du dichlorobenzène-para

$M_2 = 147,01$ Temp : 25° mesure (13)

Solvant : Benzène sec

$M_I : 78,11$ $n_I : 1,49905$ (Pulfrich)

: sol.N°	: 1	: 2	: 3
: $W_2 \cdot 10^{-4}$	: 253,5	: 564	: 1057
: $f_2 \cdot 10^{-4}$	: 132,5	: 290	: 531
: $\Delta\xi \cdot 10^{-4}$	: 37,9	: 68,6	: 118,2
: $\Delta n \cdot 10^{-4}$	: 7,22	: 16,6	: 29,9



Le graphique montre qu'il y a une absorption d'eau. On peut la corriger en diminuant toutes les mesures de constantes diélectriques de $10 \cdot 10^{-4}$. On trouve :

$$\begin{array}{c} : \\ : P_2 - R_{2D} = 1,07 \text{ ues} \\ : \end{array}$$

Cette valeur est entachée d'une telle erreur qu'on peut prendre avec tous les expérimentateurs : $\text{Pol.}_{\text{or}} = 0$

La méthode employée est ici en défaut; on voit qu'elle le sera d'ailleurs pour tous les corps de moment nul ou très faible.

4°) Moment dipolaire du cyclohexane

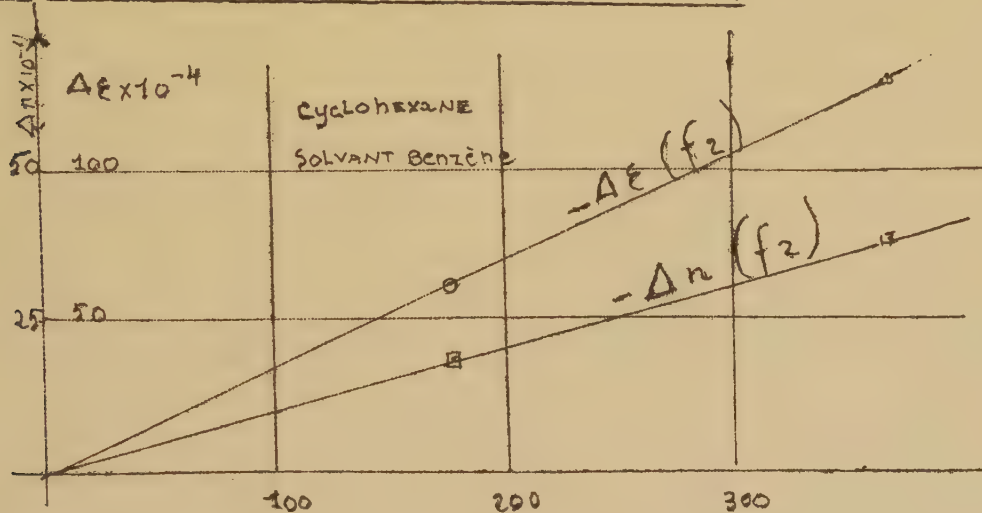
$M_2 = 84,16$ Temp. : 25° mesure (II)

Solvant Benzène sec

$M_I = 78,11$ ϵ_I : 2,2725 n_I : 1,49905

sol.n°	I	2
$W_2 \cdot 10^{-4}$	186	393
$f_2 \cdot 10^{-4}$	173	366
$\Delta \epsilon \cdot 10^{-4}$	- 60,6	-129,3

$\Delta n \cdot 10^{-4}$	-18,3	-37,15
a	-0,35	-0,35



L'absorption d'eau a été évitée, comme le montre le graphique, en laissant dans les solutions un morceau de sodium.

On trouve : $P_2 = R_{2D} = -0,20$

On retrouve ainsi par une méthode indirecte un résultat connu : les tables donnent pour le cyclohexanone :

$$P_2 - R_{2D} = -0,31$$

Etant donné la façon dont le résultat a été obtenu on peut le considérer comme assez bon.

5°) Moment dipolaire de la dibenzylcyclohexanone $F=124^\circ$
 125°

$$M_2 = 278,4$$

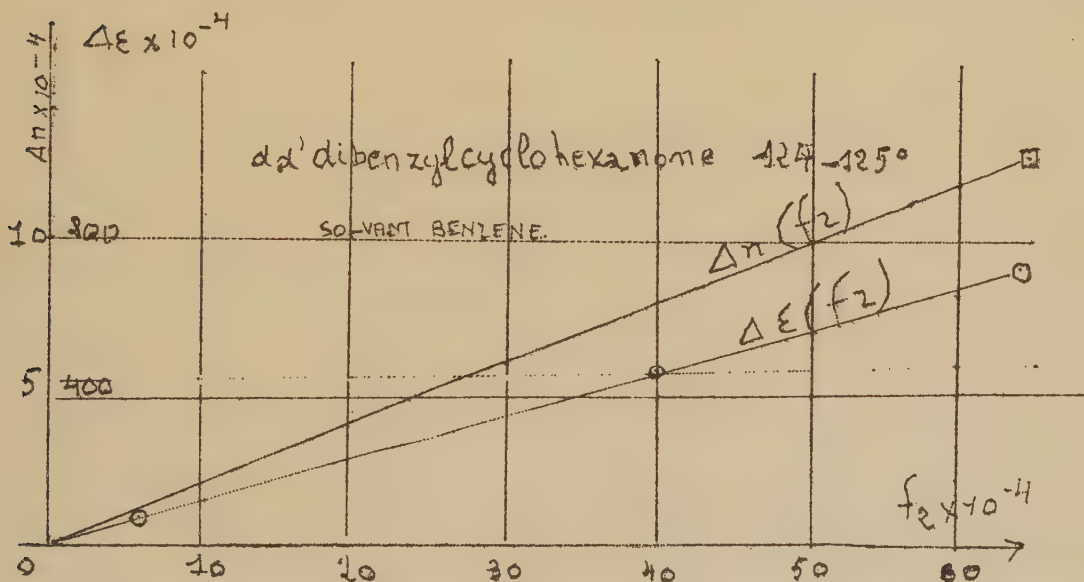
Temp.: $20,2^\circ$

mesure (4) et (6)

Solvant : Benzène non déshydraté

M_I : 78,11 ϵ_I : 2,2725 n_I : 1,5024

sol.n°	I	2	3
$W_2 \cdot 10^{-4}$	21,6	141	229,5
$f_2 \cdot 10^{-4}$	6,03	39,5	64
$\Delta \epsilon \cdot 10^{-4}$	70	454	733
$\Delta n \cdot 10^{-4}$			13
a	11,6	11,5	11,45



Les points s'alignent bien sur le graphique. Le calcul donne:

$P_2-R_{2D} = 164,5$ ues	et	$\mu = 2,80 \pm 0,02$
--------------------------	----	-----------------------

Cette valeur est légèrement supérieure à celle donnée par (28) pour le même corps.

Comme dans la mesure précédente la précision des mesures d'indices est insuffisante et l'évaporation des solutions a légèrement faussé la mesure.

6°) Moment dipolaire de la ~~di~~^{di}benzylcyclohexanone F=55°

M₂ = 278,4 Temp. : 20,2° mesure (3) et (5)

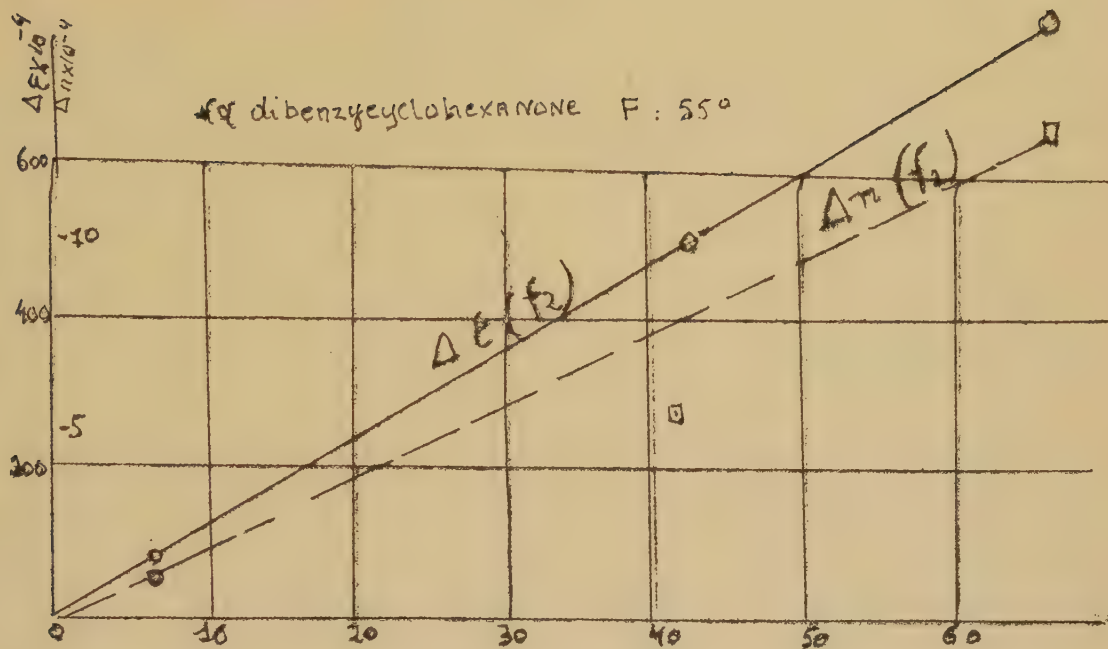
Solvant : Benzène non deshydraté

M_I : 78,11 ϵ_I : 2,2725 n_I 1,5024 P_I : 26,62

sol.n°	I	2	3
w ₂ ·10 ⁻⁴	23	150	236,5
f ₂ ·10 ⁻⁴	6,44	41,9	65,85
$\Delta\epsilon$ ·10 ⁻⁴	79	502	800
Δn ·10 ⁻⁴			13
a	12,25	11,98	12,15

En appliquant la méthode des moindres carrées on trouve :

$$a_{\text{moyen}} = 12,12$$



Les points s'alignent bien sur le graphique. Le Calcul donne

$$P_2 - R_{2D} = 173,5 \text{ ues} \quad \text{et} \quad K_D = 2,875 \pm 0,02.$$

Cette mesure est légèrement différente de la valeur donnée par (28) pour le même corps.

7°) Moment dipolaire du dibromocyclohexane -1-4 F = 49°

$M_2 = 241,97$ Temp : 25° mesure (7)

Solvant Benzène Sec

M_I : 78,11 ϵ_I : 2,2725 n_I : 1,49905

P_I : 26,62

Sol. n°	I
$W_2 \cdot 10^{-4}$	424
$f_2 \cdot 10^{-4}$	140,95
$\Delta \xi \cdot 10^{-4}$	1715,6
$\Delta n \cdot 10^{-4}$	10
a	12,17

Nous n'avons pu faire qu'une solution de ce corps en raison de la faible quantité dont nous disposions. (5dG)

Le calcul donne :

$$\boxed{P_{or} = P_2 - R_{2D} = 175,53 \text{ ues}} \quad \text{et} \quad \boxed{\mu_o = 2,93 \pm 0,02}$$

Nous adoptons cette valeur du moment dipolaire en attendant qu'il soit possible de refaire cette mesure pour des concentrations plus faibles. Les mesures d'indices pourront être faites avec une précision plus grande.

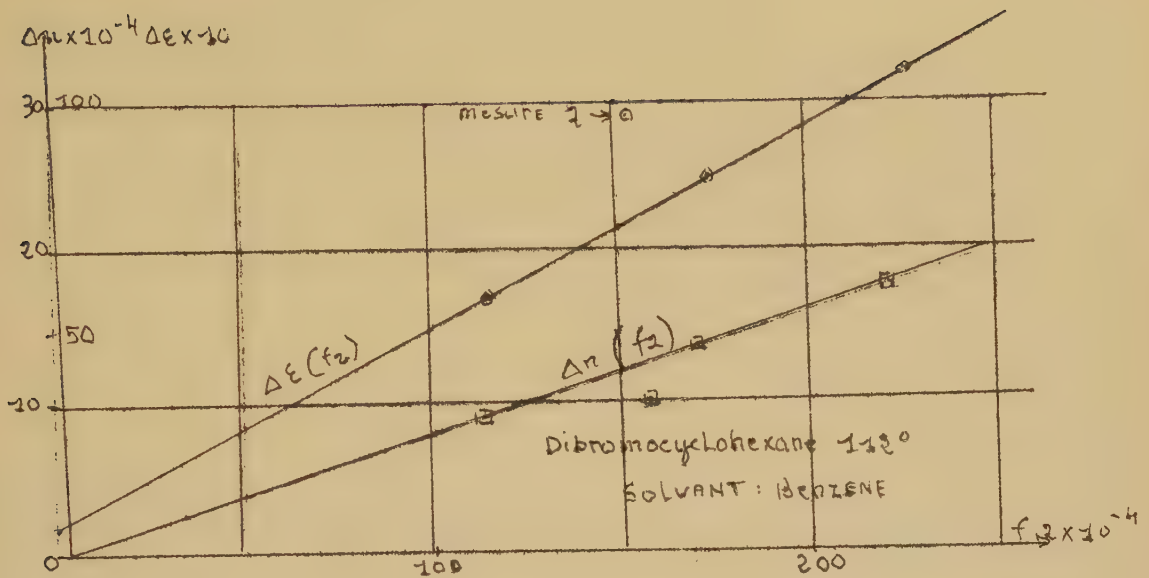
8°) Moment dipolaire du dibromocyclohexane I-4 F=112°

M_2 : 241,97 Temp : 25°

1ère serie : solvant benzène sec - mesures 8 et 10

M_I : 78,11 ϵ_I : 2,2725 n_I : 1,49905 P_I : 26,62

solution	I	2	3	4
$w_2 \cdot 10^{-4}$	348	484	513	662
$f_2 \cdot 10^{-4}$	115	161	171	223
$\Delta_\xi \cdot 10^{-4}$	57,5	97,8	82,5	105,7
$\Delta_n \cdot 10^{-4}$	9,02	10	13,75	17,95
a	0,50	0,60	0,49	0,47



Le point 2, qui correspond à une mesure faite à part et avec un produit susceptible de contenir des impuretés, a été écarté. L'Absorption d'eau est très nette. La méthode des moindres carrés donne :

$$a_{\text{moyen}} = 0,4448 \text{ et } \hat{\Delta \epsilon} = 6,4$$

Le calcul d'après la formule 28 donne :

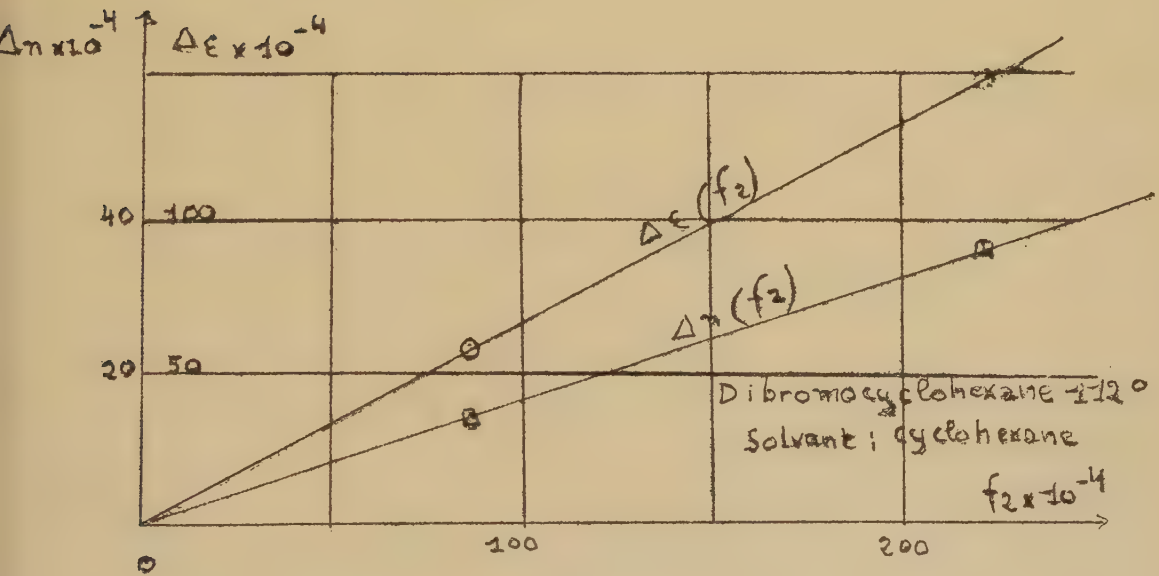
$$: P_2 - R_{2D} : = 3,66 \text{ ues}$$

2eme Série : solvant cyclohexane sec - mesure 9

MI : 84,16 ξI : 2,033 n_I : 1,4249 $P_I = 27,44$

solution	I	2
$W_2 \cdot 10^{-4}$	239	609
$F_2 \cdot 10^{-4}$	84,3	220,5

$\Delta \epsilon \cdot 10^{-4}$	56,2	146,2
$\Delta n \cdot 10^{-4}$	13	36
a	0,666	0,664



Le cyclohexane semble absorber très peu d'eau et la droite passe bien par l'origine. Le calcul donne :

$$\frac{P}{2} - R_{2D} = 3,69 \text{ ues}$$

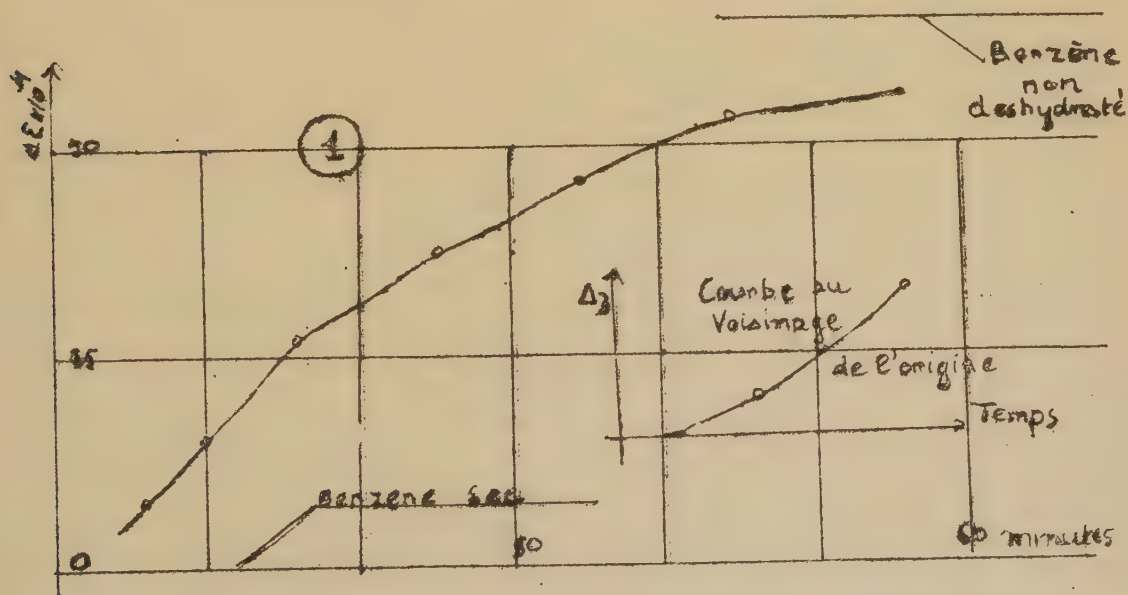
Cette valeur est en assez bon accord avec celle trouvée dans la première série et avec la valeur donnée par Hassel (10).

On ne peut pas conclure de cette mesure que le dibromocyclohexane I-4 F = 112° soit polaire. La méthode utilisée est ici insuffisante.

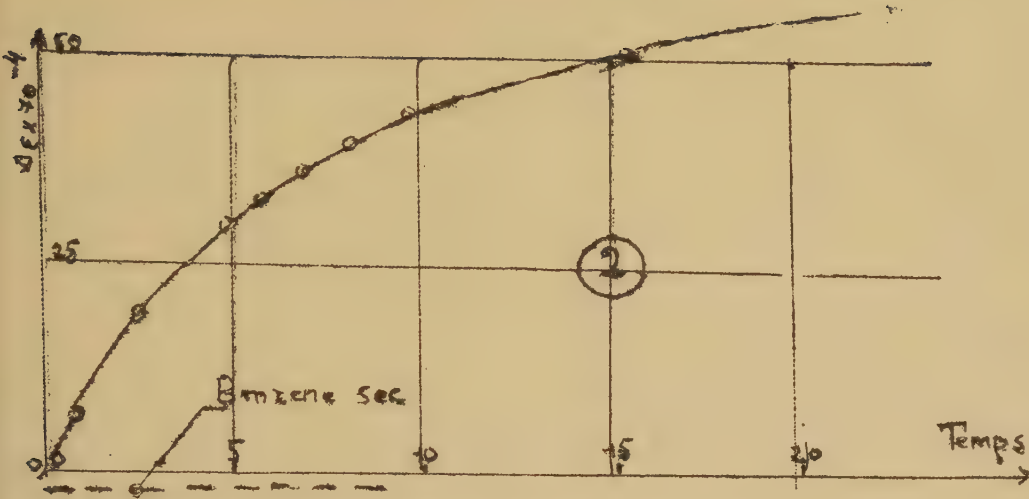
9°) Absorption d'eau par le benzène

Au cours des mesures nous avons remarqué que le benzène que nous utilisons comme solvant absorbait la vapeur d'eau atmosphérique. Convenablement desséché sur sodium il voit sa constante diélectrique augmenter rapidement quand on le met à l'air libre. Cette particularité nous a considérablement gêné au cours des mesures et nous avons dû prendre des précautions pour l'éviter.

Nous donnons ci-dessous les résultats des expériences que nous avons faites à ce sujet.



1° courbe. Le benzène est placé dans un b cher   25  et on a pris soin de ne pas l'agiter.



2° courbe. Le benzène est placé dans un ballon à long col à 25° .

On voit que la vitesse d'hydratation est beaucoup plus faible que dans le deuxième cas où l'air en contact avec la surface est renouvelé plus lentement. Dans les deux cas il semble y avoir la même limite $\Delta\epsilon = 63 \cdot 10^{-4}$

Cette limite dépend certainement de l'état hygrométrique de l'air; nous n'avons pas fait d'expériences systématiques à ce sujet.

Nous avons également fait des solutions saturées d'eau dans le benzène. Ces solutions ont été maintenues à 25° en présence d'eau. Nous avons également soumis des solutions saturées aux ultrasons; après dépôt des émulsions nous avons obtenu le même résultat $\Delta\epsilon = 130 \cdot 10^{-4}$.

En l'absence d'eau la constante diélectrique d'une solution saturée placée à l'air libre diminue et devient égale à celle qui a été obtenue dans les expériences précédentes.

L'absorption et la perte d'eau sont très rapides surtout quand la surface de contact avec l'air est grande, quand on agite le liquide, ou quand on renouvelle artificiellement l'air à la surface.

Les précautions que nous avons prises, en conséquence de ces résultats, pour nos mesures, ne sont pas toujours suffisantes. Nous avons remarqué que pour des corps peu polaires la variation de constante diélectrique due à l'absorption d'eau était une partie importante de la variation totale. La correction que nous avons faite pour en tenir compte n'est valable que pour le cas où toutes les solutions ont subi le même traitement, ce qui est difficile à réaliser au cours de la mesure.

Des expériences analogues faites sur le cyclohexane nous ont montré que celui-ci ne dissolvait qu'une très faible quantité d'eau. Il semble donc préférable, indépendamment d'autres avantages, d'employer ce dernier solvant pour les mesures sur les corps faiblement polaires.

On peut par contre, espérer pouvoir mesurer le moment dipolaire de l'eau en solution benzénique. En réalité ces mesures sont très délicates. Les concentrations w_2 utilisables sont inférieures à $8 \cdot 10^{-4}$ et l'absorption accidentelle d'eau supplémentaire est difficile à éviter. Les mesures d'indices sont aussi incertaines. Aussi, nous n'attacherons pas au moment calculé ainsi ($\mu = 1,51 \text{ D}$) une grande signification.

4^{me} partie

Essai d'interprétation de quelques
moments dipolaires

Application à l'étude de quelques dérivés du cyclohexane

Le cycle du cyclohexane peut être considéré comme plan mais on a des raisons de penser que les liaisons des atomes de carbone puissent y faire un angle théorique de 109° ce qui conduit aux deux formes sans tensions, en "chaise" et en "bateau". Pour connaître la forme réelle du cycle, il semble que l'étude des moments dipolaires des dérivés puisse donner des indications précises. Nous pouvons faire le calcul des moments de chaque structure possible et les comparer aux valeurs mesurées.

Chapitre Ier

Dibromo-Cyclohexane

Soit M le moment élémentaire C-Br. Nous faisons le calcul des moments pour toutes les formes de dérivés possibles indépendamment de toute considération stéréochimique.

a) Forme plane



I-1		I,15 M
I-2		cis : I,91 M trans : M
I-3		cis : I,73 M trans : 0,57 M
I-4		cis : I,63 M trans : 0

b) Forme en chaise

I-I |

I,15 M

I-2 |

a-a : 0

e-e : I,63 M

e-a : I,63 M

I-3 |

a-a : 2 M

I-4 |

a-a : 0

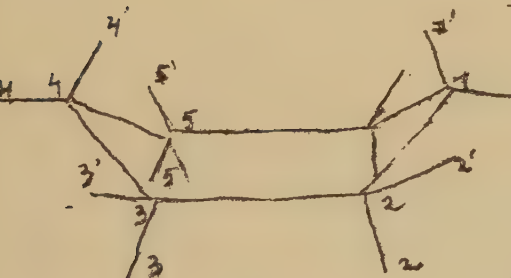
e-e : I,15 M

e-e : 0

e-a : I,15 M

e-a- : I,63 M

c) Forme en "bateau"



	I-I		I, I,5 M
	I-2	I'-2	0
		I'-2' :	I,63 M
		I-2' :	I,63 M
		I-2 :	I,63 M
	2-3	2-3 :	I,88 M
		2'-3' :	I,88 M
		2'-3 :	0,94 M
		2-3' :	0,94 M

I-3	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;"></td> <td style="width: 30%; text-align: center;">I-3</td> <td style="width: 40%;"></td> <td style="width: 30%; text-align: right;">I, I,5 M</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">I-3'</td> <td style="text-align: right;">:</td> <td style="text-align: right;">I,76 M</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">I-3'</td> <td style="text-align: right;">:</td> <td style="text-align: right;">I, I,5 M</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">I'-3</td> <td style="text-align: right;">:</td> <td style="text-align: right;">0,66 M</td> </tr> </table>		I-3		I, I,5 M		I-3'	:	I,76 M		I-3'	:	I, I,5 M		I'-3	:	0,66 M	3-5	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%;"></td> <td style="width: 30%; text-align: center;">3-5</td> <td style="width: 40%;"></td> <td style="width: 30%; text-align: right;">:: 2 M</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">3'-5'</td> <td style="text-align: right;">:</td> <td style="text-align: right;">I, I,5 M</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">3-5'</td> <td style="text-align: right;">:</td> <td style="text-align: right;">I, I,5 M</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">3'-5</td> <td style="text-align: right;">:</td> <td style="text-align: right;">I, I,5 M</td> </tr> </table>		3-5		:: 2 M		3'-5'	:	I, I,5 M		3-5'	:	I, I,5 M		3'-5	:	I, I,5 M
	I-3		I, I,5 M																																
	I-3'	:	I,76 M																																
	I-3'	:	I, I,5 M																																
	I'-3	:	0,66 M																																
	3-5		:: 2 M																																
	3'-5'	:	I, I,5 M																																
	3-5'	:	I, I,5 M																																
	3'-5	:	I, I,5 M																																

I-4	I-4	: 0	2-5	2-5	: 1,88 M
	I'-4'	: 1,88 M		2'-5'	: 0,94 M
	I-4'	: 1,63 M		2-5'	: 0,94 M
	I'-4	: 1,63 M		2+5	: 0,94 M

Le moment élémentaire : C-Br peut être pris égal au moment du monobromocyclohexane. Deux valeurs ont été publiées pour ce moment : 2,3 (5) (6), 2,1 (10).

Nous pensons que la valeur : 2,1 donnée postérieurement et après des mesures apparemment plus soignées, est plus digne de confiance.

a) Dibromo-cyclohexane II2°

Le moment nul trouvé pour le dibromo-cyclohexane II2° correspond bien comme il était prévu au composé I-4 trans. et aux résultats publiés pour ce corps.

Les mesures de diffraction électronique et les études aux rayons X (20) permettent de penser que ce corps a en outre la configuration e-e à l'état solide et à l'état gazeux. L'étude Raman des solutions (47) montre, qu'en solution benzénique, ce corps existe sous les deux formes e-e et a-a en équilibre. En solutions dans d'autres solvants (tétrachlorure de carbone, heptane) ces deux formes sont également en équilibre mais la forme a-a semble prédominer.

L'étude des spectres infra-rouges (49) des solutions dans le sulfure de carbone montre également l'existence d'un équilibre entre les deux formes.

b) Dibromo-cyclohexane 49°

La valeur 2,93 D, trouvée pour le moment dipolaire de ce corps, ne peut pas être expliquée simplement. Aucun des composés considérés dans le paragraphe précédent n'a un moment voisin de 1,4 M.

On peut comparer ce résultat à celui qui a été publié pour le di-iodo-cyclohexane 67°,5 (10). Les auteurs émettaient l'hypothèse qu'une transposition, au cours de la préparation de ce corps, avait donné un dérivé I-3 au lieu du dérivé I-4 prévu.

Dans le cas présent rien ne peut justifier une explication analogue. L'étude des spectres infra-rouge de ce composé (49) montre l'existence de deux formes en équilibre, dont l'une correspondrait à un cycle en Bateau et deviendrait prépondérante en solution dans CS_2 .

On peut donc penser que le corps étudié présente en solution benzénique un équilibre entre deux formes. Pour des dérivés I-4 il y a seulement deux possibilités.

1°) (e-a) $\rightleftharpoons$ (I-4) [73% de (e-a)]

2°) (e-a) $\rightleftharpoons$ (2'-5') [61 % de (e-a)]

Il serait intéressant d'étendre cette étude, en faisant des mesures dans d'autres solvants, et pour des températures différentes. On pourrait vérifier que, comme l'ont montré les spectres infra-rouge, la forme en bateau devient prédominante en solution dans CS_2 , contrairement à ce qui se passe en solution benzénique.

Chapitre 20: 1,2-dibenzylcyclohexanones

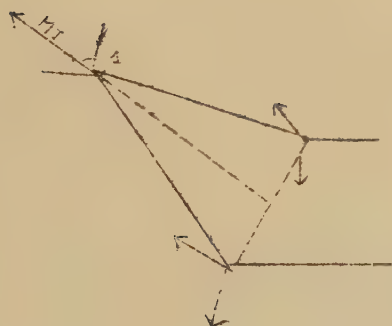
Nous faisons le calcul comme précédemment. Nous indiquons pour chaque forme possible les composantes du moment total sur 3 axes choisis judicieusement.

a) Forme Plane



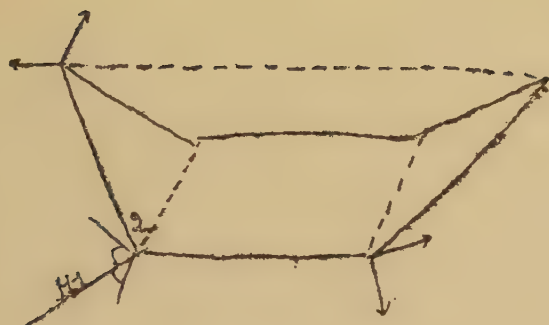
cis	$\begin{array}{l} M_I + M_2 \cos 54^\circ,5 \\ 2M_2 \sin 54^\circ,5 \\ 0 \end{array}$
trans	$\begin{array}{l} M_I + M_2 \cos 54^\circ,5 \\ 0 \\ 0 \end{array}$

b) Forme en chaise ou en bateau I



cis	$\begin{array}{l} M_I + 2M_2 \cos 54^\circ,5 \\ 0 \\ 0 \\ M_I - 2M_2 \cos 54^\circ,5 \\ 2M_2 \sin 54^\circ,5 \\ 0 \end{array}$
trans	$\begin{array}{l} M_I \\ 2M_2 \cos 54^\circ,5 \\ 0 \end{array}$

c) Forme en bateau 2



$$\left\{ \begin{array}{l} M_I - M_2 \cos 54^\circ 5' (I - \cos 71^\circ) \\ M_2 \cos 54^\circ 5' \sin 71^\circ \\ 2M_2 \sin 54^\circ 5' \end{array} \right.$$

cis

$$\left\{ \begin{array}{l} M_I + M_2 \cos 54^\circ 5' (I + \cos 71^\circ) \\ M_2 \sin 54^\circ 5' - M_2 \cos 54^\circ 5' \sin 71^\circ \\ M_2 \sin 54^\circ 5' \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} M_I - M_2 \cos 54^\circ 5' (I - \cos 71^\circ) \\ M_2 \cos 54^\circ 5' \sin 71^\circ \\ 0 \end{array} \right.$$

trans

$$\left\{ \begin{array}{l} M_I + M_2 \cos 54^\circ 5' (I + \cos 71^\circ) \\ M_2 \sin 54^\circ 5' - M_2 \cos 54^\circ 5' \sin 71^\circ \\ M_2 \sin 54^\circ 5' \end{array} \right.$$

On peut en première approximation prendre le moment total égal à la projection des moments partiels sur M_I (moment de la liaison C=O) c.à.d. à la première composante, de chacun des groupes. Cette approximation est exacte à quelques millièmes près en raison de la faible valeur du moment M_2 . Le calcul donne pour les formes précédentes prises dans le même ordre :

$M_I + 0,58 M_2$	}	Forme plane
$M_I + 0,58 M_2$		
$M_I + 1,16 M_2$	}	Forme en chaise ou bateau I
$M_I + 1,16 M_2$		
M_I	}	
$M_I - 0,39 M_2$		
$M_I + 0,67 M_2$	}	Forme en bateau 2
$M_I - 0,39 M_2$		
$M_I + 0,67 M_2$	}	
$M_I + 0,67 M_2$		

La valeur de M_I d'après les résultats connus peut être prise égale à : 2,70. La valeur de M_2 ne peut être mesurée directement car elle est trop faible. On peut la déduire d'un calcul de ce genre. On voit que si l'on prend $M_2 = 0,15$ on a :

$$M_I + 1,16 M_2 = 2,875$$

$$M_I + 0,67 M_2 = 2,80$$

L'accord avec les valeurs expérimentales est excellent et on peut penser que le cycle du cyclohexane a la forme en bateau dans les corps étudiés. On peut en outre attribuer les dispositions suivantes :

$\Delta-\Delta'$ dibenzylcyclohexanone $F = 55^\circ$ $\psi = 2,875$ (cis double liaison en I)

$\Delta-\Delta'$ Dibenzylcyclohexanone $F = 124-125^\circ$ $\psi = 2,80$ (cis ou trans double liaison en 2).

Il faut remarquer que cette interprétation est faite à partir de faibles écarts sur les valeurs des moments dipolaires donc sujette à des erreurs importantes. Elle ne sera admise qu'avec des réserves.

CONCLUSION

La première partie de ce travail a consisté à construire un appareil. C'est elle qui nous a demandé le plus de temps. L'appareil réalisé est un compromis : d'une part il devait être simple et facile à utiliser : d'autre part il devait être sensible et précis. Ces deux conditions, nous l'avons signalé, sont souvent contradictoires. En particulier il aurait été possible de lui donner une précision plus grande, à la condition de le réaliser sous une forme plus développée, comme sont en général réalisés les appareils de recherche.

Dans la deuxième partie du travail nous avons donné quelques résultats obtenus. Les mesures ont été faites sur des corps déjà étudiés. Nous avons obtenu des valeurs en bon accord avec les précédents expérimentateurs. Nous avons essayé de donner une interprétation des résultats obtenus par le calcul à partir des moments de liaisons.

Pour les corps que nous avons étudiés, l'interprétation des moments dipolaires ne donne pas d'argument décisif dans la recherche de la structure chimique.

Nous pouvons néanmoins espérer que, pour d'autres corps les résultats obtenus avec cette méthode pourront, compte tenu des réserves que nous avons faites sur leur validité, être utilisés fructueusement.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) DEBYE J. Polar molecules
New-York, 1929
- 2) HARTSHORN, OLIVER
Proceed.royal soc. 1929-I23A-664
- 3) HEDESTRAND
Zeit.Ph.Chem. 1929-B2-428
- 4) O.HASSEL,UHL
Zeit.Ph.Chem. 1929-B8-I87
- 5) J.W.WILLIAMS
J.A.C.S. 1930-52-I83I
- 6) J.W.WILLIAMS
J.A.C.S. 1930-52-I838
- 7) ROSENBAUM,WALTON
J.A.C.S. 1930-3658
- 8) ROTHSTEIN
Ann.chimie 1930-I4-46I
- 9) O.HASSEL,NAESHAGEN
Zeit.Ph.Chem. 193I-BI5-373
- IO) HALMOY,O.HASSEL
Zeit Ph.Chem. 193I-BI5-472
- II) TRANSACTIONS FARADAY SOCIETY
Appendice 1934-30
- I2) J.ERRERA La polarisation diélectrique
Presses Universitaires 1928
- I3) J.ERRERA Moment électrique en chimie et en physique
Act.sc.ind.Herrmann 1935

BIBLIOGRAPHIE SUITE

- I4) J.ERRERA Moment électrique et structure moléculaire
Act.sc.ind. Herrmann 1935
- I5) WEISSBERGER, PROSKAUER Organic solvents
Oxford 1935
- I6) O.HASSEL
Trans.Far.Soc. 1934-874
- I7) F.H. MULLER
Phys.Zeit. 1937-283
- I8) HALVERSTADT, KUMLER
J.A.C.S. 1942-2988
- I9) DAVIS, BRIDGE, SVIRBELY
J.A.C.S. 1943-65-857
- 20) BASTIANSEN, HASSEL
Tids.Kjem.Berg. 1946-8-96
- 21) J.GRANIER Les diélectriques
Dunod 1948
- 22) TRANSACTIONS FARADAY SOCIETY
Discussions on dielectrics 1946
- 23) WESSON Tables of electric dipole moments
Technology Press M.I.T. 1948
- 24) E.A. GUGGENHEIM
Trans. Far.Soc. 1949-714
- 25) CLEVERDON, SMITH
Trans. Far. Soc. 1949-109
- 26) MOURADOFF-FOUQUET
Ann. Phys. 1949

BIBLIOGRAPHIE SUITE

27) FEW, SMITH

J.Chem. Soc. 1949-753

28) CHERRIER J.

Thèse Nancy 1948

29) VOGEL, CRESSWELL, JEFFERY, LEICESTER

Chemistry & Industry 1950-358

30) LE FEVRE

Trans.Far.Soc. 1950-L

31) J.W. SMITH

Trans.Far.Soc. 1950-394

32) BARCLAY, LE FEVRE, SMYTHE

Trans.Far.Soc. 1950-812

33) EVERARD HILL, SUTTON

Trans.Far.Soc. 1950-417

34) SVIRBELY, LANDER

J.A.C.S. 1950-3756

35) EVERARD, SUTTON

J.Chem.Soc. 1951-16

36) CORNUBERT

Bull.Soc. Chim. 1951-C23

37) J.W. SMITH, WITTEN

Trans.Far.Soc. 1951-1304

38) PALIT, BANNERJEE

Trans.Far.Soc. 1951-1299

39) BARCLAY, LE FEVRE, SMYTHE

Trans.Far.Soc. 1951-357

BIBLIOGRAPHIE SUITE

- 40) E.A. GUGGENHEIM
Trans.Far.Soc. 1951-573
- 41) COOK
Trans.Far.Soc. 1951-751
- 42) S.R.PALIT
J.A.C.S. 1952-3952
- 43) SENECHAL
Thèse Nancy 1952
- 44) J.W. SMITH
Trans. Far.Soc. 1952-683
- 45) FEW , SMITH , WITTEN
Trans. Far.Soc. 1952-211
- 46) LE FEVRE . Dipole Moment
Methuen monographs 1953
- 47) KUNIO KOSIMA , TSUNEO YOSHINO .
J.A.C.S. 1953-166
- 48) HENDERSON , TAYLOR .
Trans. Far. Soc. 1953-92
- 49) LARNAUDIE
Compte-rendus 1953-909
- 50) ESTOCK , STEINBRIDGE .
J.A.C.S. Sept. 1954
- 51) ORLOFF
Chem. Reviews 1954-347
- 52) MECKE , ROSSWOG .
Angew.Chem. 1954

BIBLIOGRAPHIE SUITE

53) KUNIO KOSIMA , KIYOSHI SAKSHITA , SHIRO MAEDA

J.A.C.S. 1954-1965

54) CLAPP J.K.

P.I.R.E. 1948-36-356

55) BOREL E., DELTHEIL R., HURON R.

Probalités,erreurs.

Armand Colin 1954

56) GROSJEAN MARC . Communication par Monsieur BARRIOL

Bull.Soc. Chim. Mai 1954

TABLE DES MATIERES

-----INTRODUCTION-----

Ire PARTIE- Méthodes de calcul du moment dipolaire à
partir des mesures de constantes diélectriques
des solutions.

CHAP.I - Généralités.

1°- Nature du phénomène	- I
2°- Valeur de la polarisation	- I
3°- Calcul de ϵ à partir de χ	- 3
4°- Utilisation de la formule pour un mélange	- 5
5°- Effet de solvant	- 8

CHAP.II- Calcul de la polarisation et du moment dipolaire

1°- Méthode générale	- 9
2°- Méthodes simplifiées	- II
3°- Calcul du coefficient a	- 16
4°- Estimation des erreurs	- 20

2 me PARTIE-Construction d'un appareil destiné à
mesurer les moments dipolaires

CHAP.I- Mesure des constantes diélectriques

1°- Méthode de mesure	- 23
2°- Oscillateur à fréquence fixe	- 28
3°- Mélangeur	- 30
4°- Oscillateur à fréquence variable	- 33
5°- Cellule de mesures	- 36
6°- Condensateur variable micrométrique	- 38
7°- Thermostat	- 45
8°- Alimentation	- 47
9°- Montage Général	- 50

<u>CHAP.2</u> Mesure des indices de réfraction	- 53
--	------

<u>CHAP.3</u> Préparation des solutions.	- 53
--	------

3me PARTIE- Quelques mesures de moments dipolaires

1°- Monobromobenzène	- 57
2°- Nitobenzène	- 58
3°- Dichlorobenzène	- 59
4°- Cyclohexane	- 60
5°- $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F=55°	- 63
6°- $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F= 124-125°	- 61
7°- Dibromocyclohexane I-4 F= 49°	- 64
8°- Dibromocyclohexane I-4 F=112°	- 65
9°- Absorption d'eau par le benzène.	- 68

4me PARTIE- Essai d'interprétation de quelques moments dipolaires.

<u>CHAP. I</u>	Dibromocyclohexane I-4	- 73
<u>CHAP. 2</u>	$\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones	- 76

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la faculté :

Le Spectromètre de masse

utilisation dans l'industrie du pétrole

Vu et approuvé

NANCY le 26 septembre 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Vu et permis d'imprimer

NANCY le 27 septembre 1955

Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université

